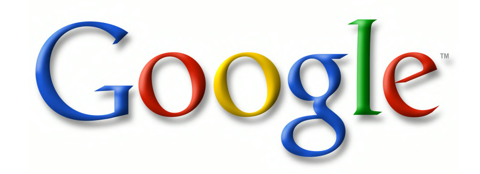
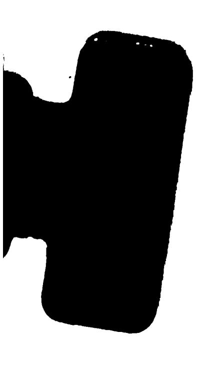




JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

E. ERLENMEYER,

R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,

E. FISCHER UND J. VOLHARD

BAND 361

1908

(Nachdruck 1962)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

Liebigs Ann. Chem. · Band 361 · Seite 1–402

JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

E. ERLENMEYER,
R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,
E. FISCHER UND J. VOLHARD

BAND 361

1908
(Nachdruck 1962)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

Druck: Lessing Druckerei, Wiesbaden
Verlagsnummer 6215

Inhaltsanzeige des 361. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

361. Band.

Mittheilungen aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingelaufen am 8. März 1908.)

I. Die polymeren Formen des Arsenmetalls;

von *Hugo Erdmann* und *Rudolf Reppert*.

Theoretischer Theil.

Die Constitution der drei Formen des Kohlenstoffes bildet bis zum heutigen Tage ein ungelöstes Räthsel. Anders beim Arsen. Hier sind freilich die Verhältnisse noch mannigfaltiger: wir kennen nicht weniger als vier Grundformen des Arsens, alle von einander bereits in den einfachsten physikalischen Eigenschaften so vollkommen verschieden, dass eine Isomerie ausgeschlossen erscheint und daher alle vier Formen verschiedene Molekulargrösse besitzen müssen. Aber Flüchtigkeit bei mässiger Temperatur und Löslichkeit in handlichen Lösungsmitteln, zwei Eigenschaften, die wir beim Kohlenstoff so vollkommen vermissen, finden sich bei einer dieser Formen vereinigt, so dass ihr Molekulargewicht nach den zuverlässigsten Methoden sicher festgelegt werden konnte[1]). Es ist das jene im Gaszustande farblose Substanz, welche bei rascher Abkühlung sich ohne Aenderung ihres Molekularzustandes zu gelben Krystallen des

[1]) Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 891; Erdmann und v. Unruh, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 437 (1902).



regulären Systems verdichtet[2]). Dieses *gelbe Arsen*, As_4, ist nur im festen und im gasförmigen Zustande bekannt; die tropfbar-flüssige Phase ist bisher nicht beobachtet worden[3]).

Das gelbe Arsen, As_4, ist nun mit den übrigen Formen des Arsens durch so eigenartige Umwandlungsvorgänge verknüpft, dass es möglich wird, auch deren Molekulargewichte mit grosser Wahrscheinlichkeit anzugeben und selbst Constitutionsformeln für sie aufzustellen. Diese letzteren erscheinen der experimentellen Bestätigung zwar noch bedürftig, aber auch fähig, und dies ist der Grund, weshalb wir sie schon heute den Fachgenossen unterbreiten. Wer ein neues Land zum ersten Male durchstreift, wird das Bedürfniss haben, sich von dem Lauf der Flüsse, dem Gang der Höhenzüge ein Bild zu machen. Er darf seine Skizze vorlegen, unbekümmert darum, ob spätere genaue Durchforschung hier und da Einzelheiten abändert.

Für das gelbe Arsen ist, namentlich wegen seiner Beziehungen zum Arsensesquioxyd As_4O_6,[4]) eine Ringformel mit vier dreiwerthigen Arsenatomen anzunehmen[5]). Höchst bemerkenswerth ist bei dieser Form ihr ganz überaus *grosses Volumen*[6]), welches beim Uebergange in den metallischen Zustand *fast auf den dritten Theil* herabsinkt.

Ueber das Wesen des metallischen Zustandes sind seit Erdmann's Veröffentlichungen über diesen Gegenstand[7]) von verschiedenen Seiten Betrachtungen angestellt worden[8]). Erd-

---

[2]) Bettendorf, diese Annalen **49**, 254.

[3]) Vergl. Landolt, Jahrb. f. Min. 1859, 733.

[4]) H. Erdmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 455 (1902).

[5]) Vergl. unten.

[6]) H. Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 521 (1908).

[7]) Ueber das Wesen des metallischen Zustandes, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 404 (1902); vergl. auch Zeitschr. f. Naturwissenschaften **65**, 393 (1892).

[8]) Vergl. z. B. Riecke, Elektricitätsleitung in Metallen, Physikal. Zeitschr. **2**, 639 (1901); Jordis, Ueber die metallische Form der

mann kam bekanntlich zu dem Schlusse, dass die Moleküle aller Metalle sowohl im festen wie im flüssigen und gasförmigen Zustande stets nur aus einem Atom bestehen, und in den neueren Publicationen anderer Autoren finden wir nichts, was diesem Ergebniss widerspricht. Erdmann's Theorie des metallischen Zustandes kann daher jetzt wohl als allgemein angenommen gelten. Betont doch neuerdings wieder E. Jordis[9]) ganz ausdrücklich, dass die Einatomigkeit ein charakteristisches Merkmal aller Metalle sei.

Bei dem durch Licht und mässige Erwärmung bewirkten Uebergange des gelben in metallisches Arsen handelt es sich also um einen *analytischen* Vorgang:

$$As_4 = 4As_1.$$

Dass solche Spaltungsvorgänge häufig durch das Licht ausgelöst werden, ist bekannt; im vorliegenden Falle scheint der Zerfall noch durch die sperrige Natur des labilen Moleküles begünstigt zu werden. Die Arsenatome dürften in dem Vierring bereits verhältnissmässig weit von einander entfernt liegen, denn die Raumerfüllung des gelben Arsens ist erstaunlich gross und die beim Zerfall stattfindende Contraction ganz beispiellos hoch. Sehr beachtenswert ist aber auch der Umstand, dass das Licht *nur auf festes* gelbes Arsen spaltend einwirkt und dass es auf keine Weise gelingt, aus seinen Lösungen auf diese oder eine andere Weise graues oder metallisches Arsen abzuscheiden. Auch dies Phänomen ist nicht ohne Analogie[10])

Metalloïde, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 2241 (1907); R. Schenck, Die neueren Anschauungen über die Ursachen der besonderen Eigenschaften der Metalle, Metallurgie **4**, 161 (1907).

9) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 2242 (1907).

10) Auf frisch dargestellten Bromsilbergelatineplatten ist das Bromsilber zunächst gelöst und daher durchscheinend; erst beim Liegen wird es porzellanartig und damit lichtempfindlich. Auch hier wirkt das Licht nur auf die ausgeschiedene Substanz, nicht auf das gelöste Bromsilber zersetzend ein (Privatmittheilung von A. Miethe).

und es sei uns daher gestattet, einen Versuch zu seiner Erklärung hier einzuschalten.

Im anisotropen starren Zustande treten Richtungskräfte zwischen den Molekülen auf, welche diese in bestimmten Lagen zu einander festhalten. Die Bethätigung dieser Richtungskräfte muss nun nothwendiger Weise eine Rückwirkung auf das Molekül selbst haben: sie bedeutet eine Inanspruchnahme der molekularen Festigkeit. Es ist denkbar, dass diese Inanspruchnahme nahe bis an die Festigkeitsgrenze des Moleküls herangeht, namentlich wenn das Molekül an und für sich schon labil ist und von seiner pyrogenen Entstehungsweise her eine Raumerfüllung beibehalten hat, welche mit der Aussentemperatur im Missverhältniss steht und als sperrig bezeichnet werden muss. Hier muss der leiseste Anstoss zum Zerfall des Moleküls genügen und so erklärt sich die eminente Lichtempfindlichkeit des *festen* gelben Arsens.

Wir konnten nun neuerdings feststellen, dass dieser Zerlegungsprozess in zwei deutlich von einander zu scheidenden Phasen stattfindet: das vieratomige Molekül zerfällt zunächst in zwei zweiatomige Moleküle, welche sich ihrerseits wieder in einatomiges metallisches Arsen spalten:

As=As ⋮ As=As	=	2 As ⋮ As	=	4 As_1
gelbes Arsen		graues Arsen		metallisches Arsen.

Das zweiatomige Arsen ist zwar undurchsichtig und glänzend, unterscheidet sich aber von dem einatomigen metallischen Arsen auf das Schärfste durch mangelnde Leitfähigkeit. Auch hat es eine andere Krystallform und ein um eine volle Einheit niedrigeres specifisches Gewicht. Seiner Constitution entsprechend besitzt es natürlich eine grössere Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse als das metallische Arsen.

In der Molekularstructur des Vierringes erreicht das gelbe Arsen ein Maximum der Raumausfüllung; in dieser Form be-

anspruchen vier Arsenatome ebensoviel Raum wie elf einatomige Arsenmoleküle. Treten zwei solcher Vierringe zu einem Achtring zusammen, so ist auch dieser Polymerisationsvorgang:

```
As—As    As—As          As—As—As—As
|   |  +  |   |    =    |          |
As—As    As—As          As—As—As—As
gelbes Arsen            braunes Arsen
```

mit einer erheblichen Contraction verbunden. Die acht Arsenatome nehmen in der Form des braunen Arsens kaum so viel Raum ein wie 13 einatomige Arsenmoleküle, also der Achtring beansprucht nur unbedeutend mehr Platz als der Vierring. Die Condensation kann auf verschiedene Arten erfolgen. Am durchsichtigsten ist der Vorgang bei längerer Lichteinwirkung auf eine Lösung des gelben Arsens. Die Geschwindigkeit des Vorganges wird gegenwärtig von Herrn M. Thiele bei verschiedenen Concentrationen verfolgt und dürfte den Beweis erbringen, dass die Reaction dimolekular ist. Auch hier findet offenbar durch die Lichtbewegung eine Auflockerung des molekularen Verbandes statt. Da aber in der gelösten Form die von Molekül zu Molekül gehenden Richtungskräfte fehlen, welche bei der Bildung des grauen Arsens mitarbeiten, so kommt es nicht zum Zerfall. Nur wenn zwei vieratomige Arsenmoleküle zusammentreffen, vereinigen sie sich zu einem grösseren und stabileren Ringsystem. Da solche Zusammenstösse relativ selten sind, so erfolgt dieser Polymerisationsvorgang viel Tausendmal langsamer als der ebenfalls durch Licht ausgelöste Spaltungsvorgang des *festen* gelben Arsens. Da die Zahl der Zusammenstösse mit der Concentration sehr stark zunimmt, so ist dies auch bei der Geschwindigkeit der Reaction der Fall.

Das achtatomige Arsen erinnert in mancher Hinsicht an den gelben Schwefel, für welchen die Formel S_8 mit Sicherheit nachgewiesen ist[11]. Bei seinem hohen Molekulargewichte

[11]) Ostwald und van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 358; Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2013.



(As_8 = 595,7) ist das achtatomige Arsen in Lösungsmitteln kaum mehr löslich und konnte bisher nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Experimenteller Theil.

I. Braunes Arsen, As_8.

```
As=As—As=As
|         |
As=As—As=As
```

Janowsky[12]) beobachtete einen braunen sammetartigen Körper, als er auf Arsennatrium Wasser einwirken liess. Er hielt das braune Product für einen festen Arsenwasserstoff der Formel AsH. Brunn[13]) erhielt durch Einwirkung auf Arsenwasserstoff im Dunkeln eine gleiche Substanz, die er für ein Gemisch von Arsen mit einem Arsenwasserstoff erklärte. Erst Geuther[14]) stellte durch Analysen fest, dass sich ein chemisch reines Arsen von rothbrauner Farbe erhalten lässt, wenn man Phosphortrichlorid mit Arsentrichlorid zusammenbringt und bestimmte sein specifisches Gewicht zu 3,7 bei 15°. Auch Engel[15]) hatte schon früher diese Ansicht vertreten.

In neuerer Zeit stellten Stock und Siebert[16]) braunes Arsen her, indem sie unter den verschiedensten Bedingungen auf flüssigen und gelösten Arsenwasserstoff Arsentrichlorid einwirken liessen. Doch geben Beide keine weiteren Daten über diesen Körper an.

Brunck[17]) liess auf eine kalt gesättigte Lösung von

---

[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 220 (1873).

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3023 (1889).

[14]) Jenaische Zeitschr. f. Medicin und Naturwissenschaften **10**, Suppl. 123 (1875).

[15]) Compt. rend. **77**, 1545 (1873).

[16]) Dissertation von W. Siebert: „Zur Kenntniss der Modificationen des Arsens und Antimons".

[17]) Diese Annalen **336**, 286.

arseniger Säure einen Ueberschuss von Natriumhydrosulfit einwirken unter tropfenweisem Zusatz von Salzsäure. Sofort zeigte sich ein rothbrauner Niederschlag. Da Brunck keine Angaben über eine quantitative Analyse seines Productes liefert, so führten wir eine solche aus.

1,0171 g Substanz, gründlich mit frisch hergestelltem farblosen Schwefelammonium ausgewaschen, lieferten 2,0871 g $Mg_2As_2O_7$, so dass das braune Arsen zu 99,07 pC. aus Arsen bestand; im Filtrat des weissen Magnesiumpyroarsenats befand sich etwa 0,6 pC. Schwefel. Eine zweite Analyse lieferte bei 0,7148 g Substanz 1,4606 g $Mg_2As_2O_7$, so dass ein Procentgehalt von 98,98 pC. Arsen vorhanden war. Auch in diesem Falle war im Filtrat Schwefelsäure enthalten, und zwar 0,8 pC. Schwefel.

Diese Analysen bieten einen Anhalt für die Annahme, dass man es bei dem braunen Arsen Brunck's nicht etwa mit einer Arsenverbindung, sondern mit freiem Arsen zu tun hat, welches mitunter durch etwas Arsentri- oder -pentasulfid verunreinigt ist. Die von uns an verschiedenen nach Brunck dargestellten Producten vorgenommenen Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergaben Werthe von 4,03—4,13. Das ganz reine braune Arsen hat, wie wir sehen werden, ein noch niedrigeres specifisches Gewicht.

Aus den Lösungen des gelben Arsens kann man nämlich nach verschiedenen Methoden *reines braunes Arsen* As_8 darstellen: durch Einleiten reinen Sauerstoffes, durch Belichtung, durch langes Stehen im Dunkeln oder durch katalytische Einwirkung von Arsenbromür; auch Acetylentetrabromid wirkt in ähnlicher Weise.

100 ccm einer 2,2-procentigen Lösung gelben Arsens befanden sich in einem schlanken Erlenmeyerkolben, in den ein Zu- und Ableitungsrohr durch einen durchbohrten Korken führte. Aus einer Sauerstoffbombe kommend, strömt der Gasstrom zuerst über eine Schicht von glühendem Palladiumasbest um hier eventuell Wasserstoff in Wasser überzuführen, dann durchfliesst er eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und schliesslich eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre.

Dann tritt der Gasstrom in die Lösung ein, welche in einem verdunkelten Behälter sich befindet. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich ein immer dichter werdender, rothbrauner, flockiger Niederschlag, welcher sich am Boden des Gefässes absetzte.

Derselbe wurde, nachdem der Sauerstoff etwa zwei Stunden durchgeleitet worden war, abfiltrirt, zuerst mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen.

Eine qualitative Untersuchung des Niederschlages ergab keinen Schwefel. Zu einer quantitativen Analyse wurden 0,3600 g Substanz verwandt. Es ergab sich 0,7389 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 99,08 pC. Arsen.

Sehr kleine Mengen von Arsentribromid vermögen auch bei Abwesenheit von Sauerstoff die gleiche Umwandlung zu bewirken[18]). Ein Theil Arsentribromid wurde in 1000 Theilen Schwefelkohlenstoff aufgelöst und 1 ccm dieser Lösung zu 25 ccm einer Lösung gelben Arsens zugegeben. Sofort zeigte sich ein sammetartiger, brauner Niederschlag, der, nachdem er abfiltrirt war, dasselbe Aeussere und dieselben Eigenschaften zeigte, wie das nach den schon erwähnten Methoden erhaltene braune Arsen. Der Niederschlag blieb an der Luft unverändert, durch concentrirte Salpetersäure wurde er unter Feuererscheinungen heftig oxydirt (in Folge seines amorphen Zustandes), von einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung wurde er zu Ammoniumarseniat gelöst.

Aus einer gelben Arsenlösung wurde das Arsen durch genügende Zugabe von Alkohol quantitativ gefällt. Fügt man zu diesem gelben Arsen eine grössere Menge Acetylentetrabromid, so wandelt sich das gelbe Arsen nicht in seine graue Modification um, sondern das entstehende Product ist braunroth gefärbt und ist identisch mit dem nach den vorhergehenden Methoden erhaltenen braunen Arsen.

---

[18]) Vergl. über die Einwirkung von Phosphortribromid auf gelben Phosphor R. Schenck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 351 (1902).

Braunes Arsen scheidet sich auch aus, wenn eine gelbe Arsenlösung längere Zeit steht. Das hier entstehende Product wurde gleichfalls schwefelfrei erhalten und besass die gleichen Eigenschaften wie das auf anderem Wege erhaltene braune Arsen.

Das aus einer Lösung gelben Arsens durch Einleiten von Sauerstoff abgeschiedene braune Arsen zeigte ein specifisches Gewicht von 3,67—3,69 bei 20°. Wir haben demnach keine Veranlassung, von dem bereits von Geuther festgestellten Werthe 3,70 bei 15° abzugeben.

II. Gelbes Arsen, As_4.

```
As═As
|   |  .
As═As
```

a) *Apparat zur Herstellung einer Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Arsen.*

Zuerst bedienten wir uns zur Darstellung des gelben Arsens des Verfahrens von Erdmann und v. Unruh[19]); dann fanden wir es zweckmässig, den Apparat in folgender Weise umzugestalten.

In einem 60 cm langen Aluminiumrohre A (siehe Fig. I) von 3 mm Wandstärke und 20 mm l. W. werden durch einen kleinen Verbrennungsofen circa 30 g Arsen verflüchtigt. An dieses Aluminiumrohr ist mittels eines eisernen T-Rohres R ein zweites gleich weites Aluminiumrohr angeschraubt, von dem das längere untere Ende in den Schwefelkohlenstoff taucht, während durch das obere Stück ein mittelst eines Korkes befestigtes, bis etwa zu der Hälfte des unteren Rohres, natürlich nicht bis in den Schwefelkohlenstoff herabführendes Glasrohr hinabreicht. Das Aufnahmegefäss S für den Schwefelkohlenstoff hat bei einem Durchmesser von 18 cm eine Höhe von 10 cm, so dass sein Inhalt etwa $2^1/_2$ Liter beträgt.

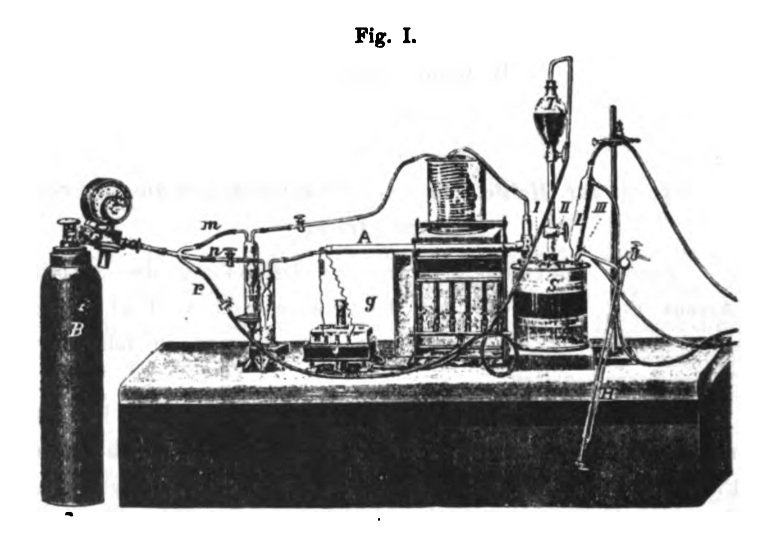
Dieses Aufnahmegefäss ist mit drei Hälsen I, II, III versehen. Durch den zweiten Hals reicht, gleichfalls mittelst eines

[19]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 437 (1902).

Korkes befestigt, ein mit einem Hahne verschliessbares Glasrohr. Auf diesem Glasrohre sitzt dicht eingeschliffen ein Scheidetrichter T, welcher zum Nachfüllen von etwa verdunstetem Schwefelkohlenstoff dient.

Das Nachfüllen (siehe Fig. I) geschieht in der Weise, dass wir den mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Scheidetrichter auf das dazu gehörende Glasrohr aufsetzen; die obere Oeffnung des Scheidetrichters steht luftdicht verschlossen mit dem Kohlen-

Fig. I.



säureapparat in Verbindung, und nun drücken wir den Schwefelkohlenstoff mittels des Kohlensäurestromes p in das Aufnahmegefäss S.

Der dritte Hals des Aufnahmegefässes dient zur Befestigung eines mit zwei Hähnen versehenen Hebers H und zur Anbringung eines Kugelkühlers L, durch den die Abgase in den Abzug entweichen.

Durch einen Kohlensäurestrom n werden die Arsendämpfe nach dem Aufnahmegefäss S getrieben. Kurz vor ihrem Eintritt in das Lösungsmittel werden diese Dämpfe plötzlich durch einen zweiten Kohlensäurestrom m abgekühlt, welcher durch

das an dem oberen Aluminiumansatzstücke angebrachte Glasrohr eingeleitet wird.

Zu seiner Abkühlung passirte dieser letztere Kohlendioxydstrom eine Kühlschlange K, welche, in einer Kältemischung von Eis und Rohkalisalz stehend, bis zu — 26° abgekühlt war.

Während der Operation ist das in einem grossen Glasgefäss stehende, mit dem Schwefelkohlenstoff gefüllte Aufnahmegefäss S durch zwei dichte Asbestwände von dem Verbrennungsofen getrennt, ausserdem wird dasselbe durch Eiswasser, von dem es vollständig umspült wird, abgekühlt.

Die Temperatur in dem Aluminiumrohre A regelten wir mittelst eines Thermoelementes, dessen Temperaturen an dem Messinstrumente G abgelesen wurden.

Als einzige Kohlensäurequelle diente eine Kohlensäurebombe B, die Gasströme durchflossen zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen. Mittelst dieser Flaschen ist die Stärke der beiden Gasströme zu erkennen, die für die Darstellung des gelben Arsens von grosser Bedeutung ist.

Um eine möglichst gute Ausbeute an gelbem Arsen zu erzielen, sind folgende Punkte zu beachten:

1) der Kohlensäurestrom n, welcher den Arsendampf vor sich hertreibt, muss stärker sein, als der abkühlende Gasstrom m, da sich sonst leicht in dem vorderen Theile des Aluminiumrohres A, in der Nähe des T-Rohres R, ein dichter Arsenpfropfen bildet;

2) muss der Gasstrom m stets gut gekühlt sein;

3) ist von Zeit zu Zeit, etwa nach je einer Stunde, die Operation auf etwa 20—30 Minuten zu unterbrechen.

Nach zwei Stunden war die Lösung 0,388-procentig, nach weiteren drei Stunden 0,850-procentig, d. h. nach zwei Stunden waren im Schwefelkohlenstoff 7—8 g, nach fünf Stunden etwa 17 g gelbes Arsen gelöst.

Hatte die Arsenlösung die Concentration 0,850 pC., so liessen wir sie durch den Giftheber ab und verstärkten sie durch Abdestilliren eines Theiles des Schwefelkohlenstoffes in

einem verdunkelten Kolben. Doch fanden wir es unzweckmässig, die Lösung zu stark zu concentriren, da schon Lösungen von 2—3 pC. nach wenigen Stunden schwarze Arsenflitter abscheiden, und die Lösung sich schliesslich auf einen Gehalt von etwa 1,5—1,8 pC. einstellt.

b) Das specifische Gewicht des gelben Arsens.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche nach den Ausführungen von Petersen[20]) beim gelben Arsen von besonderer Bedeutung sein musste, stösst auf erhebliche Schwierigkeiten, die durch dessen grosse Unbeständigkeit bedingt sind.

Zunächst brachten wir das gelbe Arsen aus seiner Schwefelkohlenstofflösung durch Kühlung mit Kohlendioxyd und Aether oder mit flüssiger Luft[21]) zur Abscheidung, verwandelten es durch Belichtung in graues Arsen As_3 und beobachteten in einem Pyknometer die mit diesen Vorgängen verbundenen Volumveränderungen[22]). Das Verfahren war recht mühsam und erforderte mancherlei Correcturen. Auch mussten einige Bestimmungen verworfen werden, da das gelbe Arsen sich trotz aller Vorsicht zu früh zu zersetzen begann. Schliesslich wurden doch ganz leidlich übereinstimmende Werte erhalten.

Specifisches Gewicht des gelben Arsens bei niederen Temperaturen.

	— 50°	— 63°	— 75°
	2,20	2,37	2,51
	2,39	2,43	2,57
	2,46	2,59	2,82
Mittel	2,35	2,46	2,63.

[20]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 601 (1891).

[21]) Vergl. O. Ruff und G. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 429 (1903).

[22]) Die Einzelheiten befinden sich in R. Reppert's Inaug.-Dissert. (Halle 1907) auf Seite 14—31 beschrieben.

E. D. Meusel[23]) hat neuerdings das specifische Gewicht des Arsens, von rein theoretischen Erwägungen ausgehend, zu 2,25 berechnet. Ein derartiger Werth dürfte bei mässigen Kältegraden der Wirklichkeit entsprechen, während die Voraussagung von G. Linck[24]), nach welcher das specifische Gewicht des gelben Arsens 3,882 betragen sollte, als verunglückt bezeichnet werden muss[25]). Petersen[26]), der das specifische Gewicht des gelben Arsens praktisch zu bestimmen versuchte, hat nur dessen Umwandlungsproduct, das graue Arsen, in Händen gehabt.

---

[23]) Nach gütiger Privatmittheilung.

[24]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 888 (1899).

[25]) Vergl. H. Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 521 (1908). — Linck's Verdienste um die Erforschung des Arsens haben wir stets anerkannt (vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 437 [1902]). Aber bei aller dadurch gebotenen Schonung durften wir doch auch das Verdienst nicht verschweigen, das sich Muthmann durch die Zurückweisung einer „entschieden verfehlten" Theorie erworben hat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1773 [1900]). Unter dem Einflusse dieser Theorie hat Linck einen Körper, der nur *doppelt* so schwer als Wasser ist, für nahezu *viermal* so schwer angesehen. Wir erlaubten uns daher die Bemerkung, diese Angabe „dürfte nicht der Wirklichkeit entsprechen".

In einer erst nach Absendung vorliegender Arbeit an die Redaction erschienenen Notiz (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 823) macht nun Linck noch einmal den Versuch, seine Prophezeiung zu retten. Er beruft sich auf eine frühere Publication (ebenda **33**, 2284 [1900]), in der das Atomgewicht des Rubidiums aus seiner Theorie berechnet wird, vergisst aber dabei, dass dieses Atomgewicht damals bereits bekannt war. Als es sich darum handelte eine noch *unbekannte* Constante, nämlich das specifische Gewicht des gelben Arsens zu berechnen, haben Linck's Theorien versagt. In rein speculativen Betrachtungen lassen wir nun Herrn Linck gern das letzte Wort, ebenso wie dies seiner Zeit Muthmann gethan hat. Was aber die thatsächlichen Beobachtungen anlangt, so wird die hier folgende genaue Darlegung unserer Versuche jeden Fachgenossen in den Stand setzen, sich durch Nachprüfung von der Exactheit unserer Methode zu überzeugen.

[26]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 601 (1891).

Durch die Beobachtung, dass gelbes Arsen durch Alkoholzusatz aus seiner Schwefelkohlenstofflösung in fester krystallisirter Form ausgeschieden wird, wurde es uns aber auch möglich, das specifische Gewicht des festen gelben Arsens *bei gewöhnlicher Temperatur* nach der Schwebemethode zu bestimmen. Die Bestimmungen führten wir mittelst der Mohr-schen Wage aus. Als Flüssigkeit, um das ausgeschiedene gelbe Arsen zum Schweben zu bringen, diente Tetrabromäthan, welches ein specifisches Gewicht von 2,9 besitzt und sich leicht mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff mischt. Die Arbeiten wurden in einem dunklen Raume ausgeführt, welcher von einer rothen Lampe erleuchtet wurde.

Wie durch Vorversuche festgestellt wurde, muss man, um das gelbe Arsen zum Schweben zu bringen, zu 5 ccm einer Lösung von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff 10 ccm Alkohol hinzufügen und dieses Gemisch dann mit circa 15 ccm Acetylentetrabromid versetzen.

Es wurden acht Bestimmungen ausgeführt, die folgendermassen verliefen.

10 ccm gelbe Arsenlösung wurden in einem etwas weiten Reagensglase mit 20 ccm Alkohol versetzt. Nachdem das mit einem Kork verschlossene Gefäss mehrmals tüchtig geschüttelt worden war, damit sich das As_4 nicht in Klumpen, welche eventuell Schwefelkohlenstoff oder Alkohol einschliessen könnten, absondere, fügte man nach und nach Tetrabromäthan hinzu, bis das zu Boden gesunkene As_4 zum Schweben kam. Nun begann die Wägung. Die Operationen waren natürlich in einem Minimum von Zeit auszuführen, da sonst die Bestimmungen in Folge der Umwandlung von As_4 leicht zu hohe Werthe zeitigten. Von den acht bei $+18^0$ ausgeführten Bestimmungen seien die fünf übereinstimmendsten Werthe angeführt:

2,08
2,09
1,98
1,95
2,03.

Der mittlere Werth für das specifische Gewicht des gelben Arsens bei $+18^{0}$ beträgt also 2,026.

Da unsere Bestimmungen kürzlich von Linck[27]) bemängelt worden sind, haben wir dem Gegenstande noch weiter unsere Aufmerksamkeit zugewendet. Der einzige experimentelle Befund, auf den Linck sich zu stützen vermag, ist die Beobachtung, dass Kalkspathpulver bei der Bestimmung seines specifischen Gewichtes nach der Schwebemethode sich nur schwer aus der Lösung absetzt. Wir erlauben uns dazu zu bemerken, dass der Kalkspath, wenigstens von chemischen Gesichtspunkten aus, nicht die mindeste Aehnlichkeit mit dem gelben Arsen besitzt. Wir haben daher unsere Bestimmungen mit dem gelben Phosphor, welches dem gelben Arsen in seiner Molekulargrösse, in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seiner Krystallform durchaus analog ist, wiederholt und sind dabei zu sehr befriedigenden Ergebnissen gelangt. Unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, Alkohol als Fällungsmittel und Acetylentetrabromid als Beschwerungsmittel der Lösung wurden hübsche Kryställchen von regulärem gelben Phosphor erhalten, welche sich bei einem specifischen Gewichte der Mischung von 1,83 scharf einstellten. Eine kleine Schwierigkeit entstand anfangs dadurch, dass der Phosphor in Folge seines niedrigen Schmelzpunktes gerne in flüssigem Zustande ausfällt; doch kann durch Reiben mit einem Glasstabe, durch Kühlung mit Eiswasser oder Impfung die Krystallisation leicht angeregt werden. Auch als compacte Stücke gelben Phosphors auf die gleiche Weise untersucht wurden, erhielten wir denselben Werth 1,83 in genauer Uebereinstimmung mit der Literatur[28]). Andere Stoffe, z. B. der Schenck'sche hellrothe Phosphor, verhalten sich freilich gegen die genannte Lösungsmischung ähnlich, wie dies Linck beim Kalkspath beobachtet haben will. Doch findet auch hier ein bedeutend besseres Ab-

[27]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 306 (1907).

[28]) Moissan, Chimie minérale, Band I, Seite 698 (Paris 1904).

setzen statt, wenn man Rohrbach'sche Lösung (Quecksilberbaryumjodidlösung) verwendet. Wenn man also sogar amorphe, weniger gut charakterisirte Körper nach der Schwebemethode untersuchen kann, haben wir um so weniger Grund, an dem von uns festgestellten Werthe 2,03 für das specifische Gewicht des gelben Arsens zu zweifeln.

Verhalten des gelben Arsens gegen verschiedene Strahlen.

Die im vorigen Abschnitte beschriebenen specifischen Gewichtsbestimmungen konnten wir in einem mit einer rothen Photographenlampe beleuchteten Zimmer ausführen, da wir vorher bestimmt hatten, welche Strahlen die Umwandlungsgeschwindigkeit des As_4 am meisten beschleunigen. In concentrirtem weissen Lichte einer Bogenlampe wurde das ausgeschiedene gelbe Arsen nach vier Minuten vollständig schwarz. Dann wurde das Reagensglas mit dem ausgeschiedenen gelben Arsen in die einzelnen Theile eines Spectrums gehalten, das wir in einem dunklen Zimmer mit einem geradsichtigen Prisma entworfen hatten. Im violetten und ultravioletten Lichte wurde das Arsen gleichfalls nach vier Minuten umgewandelt, während die rothen Strahlen erst nach circa zehn Minuten ihren Einfluss äusserten. Die Umwandlung wird demnach durch die sogenannten chemischen Strahlen in bedeutend stärkerem Maasse beschleunigt, als durch die Wärmestrahlen.

Radiumstrahlen waren dagegen merkwürdiger Weise von keiner bemerkenswerthen Wirkung auf das feste gelbe Arsen. Zu den folgenden Versuchen diente ein Präparat von 10 mg chemisch reinem Radiumbromides, welches in einer Hartgummikapsel mit Messingverschraubung eingeschlossen war. Das „Fenster“, durch welches das Präparat wirkte, war nur mit einer ganz dünnen Glimmerschicht bedeckt. Die Wirkung dieses Präparates auf photographische Platten war natürlich eine ungemein starke, selbst durch Metallplatten und andere für Licht undurchlässige Körper hindurch.

Auf Filtrirpapier wurde etwas gelbe Arsenlösung getropft und, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, ein Theil des As_4 mit dem in einer Kapsel eingeschlossenen Radiumbromid bedeckt. Es färbte sich nach kurzer Zeit das mit dem gelben Arsen betropfte Papier mit Ausnahme der von dem Radiumbromid bedeckten Arsenschicht schwarz. Das gelbe Arsen unter der Kapsel blieb längere Zeit unverändert, bis durch die Zimmerwärme die Umwandlung in seine schwarze Modification bewirkt wurde.

Zu einem zweiten Versuche liessen wir die Radiumstrahlen etwa eine halbe Stunde auf bei —100° ausgeschiedenes gelbes Arsen einwirken, und zwar wurden die Beobachtungen folgendermassen ausgeführt: In einem absolut dunklen Raume brachten wir gelbes Arsen bei —100° in einem Pyknometer, welches in einem mit Aether gefüllten Weinhold'schen Gefässe stand, zur Ausscheidung. Dann wurde das Pyknometer aus dem Aether gehoben und an dem Boden des Pyknometers mittelst eines Gummischnürchens die mit Radiumbromid gefüllte Kapsel derart befestigt, dass die Strahlen direct auf das gelbe Arsen gerichtet waren. Das Ganze stellten wir in ein Reagensglas und versenkten dieses in ein Kältebad. Nach einer halben Stunde war das gelbe Arsen im Wesentlichen noch unverändert, und besonders an der Stelle, an der das Radiumbromid einwirken konnte, noch vollständig gelb. Aus diesen Versuchen folgt, dass die durchdringenden Radiumstrahlen (β- und γ-Strahlen) keinen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens ausüben, wenigstens nicht in kurzen Zeiträumen.

III. Graues Arsen, As_2.

$$\begin{array}{c} As \\ | \\ As \end{array}.$$

Bei der Herstellung der gelben Arsenlösung fanden wir des öfteren im vorderen Theile des Sublimationsapparates, also in dem Theile, welcher in den Schwefelkohlenstoff eintaucht,

ein hellgraues Pulver, welches lose an den Wänden des Aluminiumrohres und des in d..selbe hineinragenden Glasrohres hing, andere Theile des Aluminiumstückes waren mit grösseren Arsenkrusten bedeckt, welche einen glänzenden Spiegel zeigten ähnlich dem, den man bei der Marsh'schen Probe erhält.

Dieses graue Pulver und diese grauen, an ihrer Aussenfläche glänzenden Arsenstücke hoben sich augenfällig von dem Ausgangsmateriale ab, so dass wir uns genöthigt sahen, dieses anscheinend durch die plötzliche Abkühlung entstandene Product näher zu untersuchen.

Eine quantitative Analyse ergab, dass dieser Körper zu 99,8 pC. aus Arsen bestand. Durch den Sauerstoff der Luft wird dieses graue Arsen nicht beeinflusst, von Salpetersäure wird es schwieriger als braunes und metallisches Arsen oxydirt.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes wurden mit dem Pyknometer bei $+20^{0}$ ausgeführt, als Flüssigkeit diente ausgekochtes Wasser. Die an dem Arsen haftenden Luftblasen wurden wieder im Vacuum entfernt. Als mittleren Werth für das specifische Gewicht des grauen Arsens bei $+20^{0}$ erhielten wir 4,64.

Eine mikroskopische Untersuchung des grauen Arsens liess ausgebildete Krystalle nicht erkennen, doch zeigte sich bei einer Betrachtung des Productes bei 20-facher Vergrösserung folgendes Bild.

Die einzelnen Arsentheilchen bildeten kleine Stämme mit zahlreichen Verästelungen, an dem Verästelungspunkte befindet sich ein rundlicher Knollen. Bei 600-facher Vergrösserung dasselbe Bild. Zahlreiche Stämmchen mit kleinen Aestchen. Eine Winkelmessung der Verästelungen bei 600-facher Vergrösserung ergab, dass die Messungen der einzelnen Winkel zwischen $31,5^{0}$ und 34^{0} betragen.

Unsere Annahme, dass das graue Arsen krystallinisch sei (Herr Professor von Groth war so freundlich, einige unserer Proben mikroskopisch zu untersuchen) wurde bestätigt. Nach den in seinem Institute ausgeführten Messungen durch Herrn

Dr. Steinmetz zeigt „das graue Arsen Krystallformen, welche kaum etwas anderes sein können als Rhomboëder. Der ebene Winkel an der Polecke beträgt circa 97°, während derjenige des gewöhnlichen weissen metallischen Arsens 85° ist. Dass das graue Arsen ebenfalls rhomboëdrisch krystallisirt, ist von Interesse, spricht aber nicht dagegen, denn vom Schwefel kennen wir auch mehrere monokline Modificationen. Natürlich stehen die Axen der beiden Rhomboëder in keinem rationellen Verhältnisse“ [29]).

Graues Arsen erhält man ebenfalls, wenn festes gelbes Arsen bei gewöhnlicher oder künstlich erniedrigter Temperatur belichtet wird, also sowohl wenn man eine gelbe Arsenlösung bei Tageslicht mit Alkohol versetzt, als auch, wenn man sie bei Tageslicht durch Kohlendioxyd und Aether oder durch flüssige Luft abkühlt.

Diese beiden letzteren Herstellungsweisen lieferten ein Product, welches in seiner Farbe, seiner Dichte, seinem Verhalten dem Sauerstoffe der Luft gegenüber vollständig identisch mit dem bei der Arsensublimation auftretenden grauen Arsen ist.

IV. Die elektrische Leitfähigkeit des gelben, braunen, grauen und metallischen Arsens.

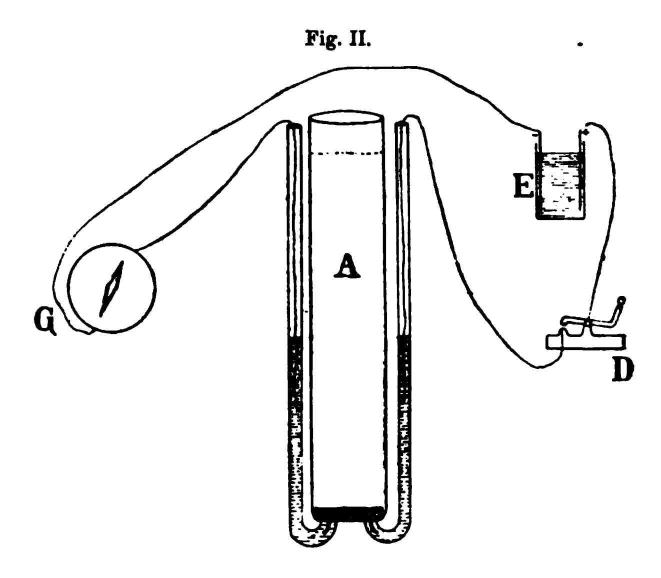
Zur Leitfähigkeitsbestimmung der verschiedenen Modificationen des Arsens diente uns folgender Apparat (Fig. II). In einem etwa 1,5 cm weiten und 20 cm hohen Glasgefässe A mit flachem Boden, welches in einem mit schwarzem Papier umwickelten Weinhold'schen Gefässe steht, wurde gelbes Arsen bei —100° zur Abscheidung gebracht. Die Lösung enthält in 100 ccm 2,8 g Arsen, so dass sich also etwa 0,72 g gelbes Arsen ausscheiden werden, die den Boden des Gefässes in einer Höhe von 0,2 cm bedecken. Da das sich abscheidende gelbe

[29]) Vergl. v. Groth, Chemische Krystallographie, Bd. I, Seite 608 (1906).

Arsen schwerer ist als Schwefelkohlenstoff, sinkt es zu Boden und kommt hier in Berührung mit zwei etwa $^3/_4$ cm von einander entfernt im Boden befestigten Platindrähten.

An dem Boden des Gefässes A sind zwei sich nach oben biegende, 20 cm lange und etwa 0,3 cm weite Glasröhren angeschmolzen. In den beiden Röhren befindet sich Quecksilber, durch welches die Platindrähte in leitende Verbindung mit zwei Kupferdrähten gebracht werden (dass das Quecksilber bei —39,4° gefriert, ist ohne Einfluss, da dasselbe beim Fest-

Fig. II.



werden sich nicht ausdehnt). Die Kupferdrähte stehen in Verbindung, der eine mit der Stromquelle E, der andere mit einem feinen Galvanometer G,[30]) von der Stromquelle und dem Galvanometer führt je ein Kupferdraht zu dem Unterbrecher D.

Das Gefäss A befindet sich natürlich in einem absolut dunklen Raume, damit das gelbe Arsen keine Umwandlung erfährt. Die Bestimmung, die nur möglich ist in Folge der

[30]) Das von Professor Paschen construirte Galvanometer hat eine Empfindlichkeit von $2 . 10^{-7}$ Ampère pro Theilstrich.

Nichtleitfähigkeit des Schwefelkohlenstoffes, gestaltete sich folgendermassen.

Das Gefäss A wurde mit der gelben Arsenlösung gefüllt und die Lösung auf — 100° abgekühlt. Nachdem sich das gelbe Arsen am Boden des Gefässes abglagert hatte, wurde es mittelst eines stempelartigen Glasstabes festgedrückt und der Stromkreis geschlossen. Bei einer elektromotorischen Kraft von zwei Volt zeigte sich kein Ausschlag, desgleichen nicht, nachdem dieselbe auf sechs Volt erhöht wurde. Nachdem der Apparat in einen Stromkreis von 40 Volt eingeschaltet wurde und sich wiederum kein Ausschlag zeigte, suchten wir unsere Bestimmungen etwas anders zu modificiren und zwar durch Verwendung des durch Abscheiden mittelst Alkohol aus einer Lösung von gelbem Arsen erhaltenen As_4..

Da gelbes Arsen ebenso wie gelber Phosphor ein plastischer Körper ist, versuchten wir durch Druck mittelst eines Glasstabes die einzelnen Arsentheilchen zu einem festen Stück zusammenzupressen, um dann an diesem compacten Stücke unsere Bestimmungen zu wiederholen.

Doch wurde durch das feste Pressen[31]) die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens derart beschleunigt, dass schon in kürzester Zeit der grösste Theil des gelben Arsens seine Modification geändert hatte[32]).

Da sich jedoch nach der ersteren Methode bei fünf Bestimmungen, immer mittelst einer neuen Arsenlösung, keine Leitfähigkeit zeigte, und nachdem wir, wie weiterhin beschrieben wird, festgestellt hatten, dass die dunklen Arsenarten, das braune und das graue Arsen, eine merkliche Leitfähigkeit nicht zeigen, so kann nach dem Streintz'schen Gesetz mit völliger Sicherheit gefolgert werden, dass die bei starker Kälte nahezu

---

[31]) Spring, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1002 (1883).

[32]) Ueber die von Carey Lea beobachtete Zersetzung lichtempfindlicher Silbersalze durch Druck vergl. Namias, Theoretisch-praktisches Handbuch der Photographie, Band I, Seite 80 (Halle 1907).



farblose, hellgelbe Arsenmodification ein Nichtleiter für den elektrischen Strom ist.

Die Bestimmung derselben Constanten bei grauem Arsen gestaltete sich sehr einfach. Diese Arbeiten wurden im Anschlusse an die eben erwähnten ausgeführt, und zwar so, dass das bei — 100° ausgeschiedene gelbe Arsen durch starke Belichtung in graues Arsen umgewandelt wurde. Ist graues Arsen ein Leiter des elektrischen Stromes, dann musste sich ein Ausschlag an dem Galvanometer zeigen. Bei Strömen von 2, 6 und 40 Volt war ein Ausschlag nicht wahrzunehmen.

Um jedoch absolut sichere Resultate zu erzielen, sammelten wir die Mengen von grauem Arsen, wuschen sie mit reinem Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether und trockneten das Arsen im Vacuum. Nachdem die Substanz vollständig trocken war, wurde sie in eine etwa 2 mm weite Glasröhre gefüllt und durch Druck von beiden Seiten mittelst zweier Glasstäbe das graue Pulver fest zusammengepresst. Alsdann führten wir die beiden Drahtenden in die Glasröhren ein und brachten sie in festen Contact mit dem Arsenpfropfen.

Zur Anwendung gelangten elektromotorische Kräfte von 2, 6 und 40 Volt, welche bis auf 110 Volt gesteigert wurden Ein Ausschlag war nicht wahrzunehmen.

Sodann untersuchten wir das graue Arsen, welches entsteht, wenn man gelbes Arsen mittelst Alkohol fällt. Bei derselben Versuchsanordnung und bei denselben Strömen zeigte sich kein Ausschlag. Zu einer dritten Bestimmung wurde das graue Arsen benutzt, welches sich bei der Sublimation von metallischem Arsen bildet, und zwar nahmen wir eines der glasglänzenden grösseren Arsenstücke, welches bei einer Breite von 0,5 cm eine Menge von etwa 1,5 cm hatte. Nachdem die Drahtenden sich in fester Berührung mit dem Arsenstücke befanden, wurde der Stromkreis geschlossen. Auch hier zeigte sich bei denselben elektromotorischen Kräften keine Leitfähigkeit.

Bei normaler Temperatur ist also das graue Arsen ein Nichtleiter der Elektricität.

Unsere nächste Aufgabe war, Versuche über das Leitungsvermögen von braunem Arsen auszuführen. Mit dem nach dem Brunck'schen Verfahren erhaltenen braunen Arsen wurde eine Glasröhre gefüllt und das braune Arsen in den Stromkreis eingeschaltet. Nachdem der Strom geschlossen worden war, zeigte sich beit 2, 6, 40 und 110 Volt keine Leitfähigkeit. Dasselbe Bild wiederholte sich bei der Benutzung des braunen Arsens, welches durch Durchleiten von Sauerstoff durch eine gelbe Arsenlösung erhalten wird. Auch hier war nach Schliessen des Stromkreises ein Ausschlag an dem Galvanometer nicht zu constatiren.

Aus diesen Bestimmungen ist zu schliessen, dass auch braunes Arsen ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Unsere Aufmerksamkeit wandte sich nun dem metallischen, hexagonal-rhomboëdrischen Arsen zu.

Einige Gramm dieser Modification wurden gepulvert und von ihrem Ueberzuge von Arsensesquioxyd befreit. Dann wurde mit dem Arsen eine Glasröhre gefüllt und das Arsen in den Stromkreis eingeschaltet.

Bei einer elektromotorischen Kraft von zwei Volt zeigte sich sofort ein starker Ausschlag, welcher sich bei sämmtlichen angestellten Versuchen wiederholte. Demnach ist von sämmtlichen Modificationen des Arsens nur das metallische Arsen ein Leiter des elektrischen Stromes.

V. Umwandlung der polymeren Formen in metallisches Arsen.

Die Leitfähigkeit des metallischen Arsens giebt ein bequemes Mittel an die Hand, um diejenigen Temperaturpunkte zu bestimmen, bei denen das braune und das graue Arsen in die metallische Form übergehen, oder genauer ausgedrückt, die Temperaturpunkte, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit jener polymeren Formen eine messbare Grösse erlangt. Man braucht nur eine gewisse Menge braunes oder graues Arsen in

einen Stromkreis einzuschalten und von Grad zu Grad zu erhitzen. Sobald sich dann ein Ausschlag an dem Galvanometer zeigt, liest man die Temperatur ab.

Bettendorf[33]) hat bereits beobachtet und R. Engel[34]) hat es bestätigt, dass graues Arsen bei etwa 360° *unter starker Wärmeentwickelung* in metallisches Arsen übergeht. Nach unserer Methode liess sich aber zeigen, dass der Umwandlungspunkt erheblich niedriger liegt.

In den unteren Theil einer 0,5 cm weiten, U-förmig gebogenen Röhre aus dünnem Glase wurden etwa 5 g graues Arsen gepresst. Den Raum über dem grauen Arsen hielten wir mit Kohlensäure gefüllt, welche durch zwei seitlich an dem U-Rohre angebrachte Ansätze ein- und austritt. Das graue Arsen steht in innigem Contact mit zwei Kupferdrähten, welche zu der Stromquelle und zu einem feinen Galvanometer führen. Mittelst Korkstopfen sind die Schenkel der U-Röhre verschlossen. Die U-Röhre taucht in ein Metallbad, bestehend aus einer Legirung von Zinn und Wismuth, welche schon bei 120° schmilzt und mittelst welcher man Temperaturen bis zu +800° verfolgen kann. Ausserdem taucht in dieses Bad ein Quecksilberthermometer, um den Temperaturgrad zu bestimmen, bei dem das graue Arsen leitend wird, das heisst bei dem dasselbe sich in das metallische hexagonale Arsen umgewandelt hat. Wir vermieden es, das Thermometer in die U-Röhre zu versenken, da in Folge der Wärmeentwickelung bei der Spaltung sämmtlicher polymeren Modificationen ein zu hoher Wärmegrad angegeben würde. Allmählich wurde das Metallbad erhitzt und sobald die Legirung flüssig geworden war, die etwas angewärmte U-Röhre und das Thermometer in dasselbe versenkt. Als die Quecksilbersäule 303° anzeigte, erfolgte ein plötzlicher Ausschlag der Magnetnadel, die Arsenmasse war leitend geworden. Da diese plötzliche Leitfähigkeit jedoch vielleicht

[33]) Diese Annalen **144**, 110.

[34]) Compt. rend. **96**, 497 und 1314 (1883).

ihren Grund in der Erwärmung des Arsens haben konnte, da umgekehrt, wie bei den Metallen, die Leitfähigkeit der Metalloïde mit der Temperatur wächst, wurde sofort die Flamme unter dem Metallbade entfernt und ohne die U-Röhre zu berühren oder zu erschüttern, liessen wir das Ganze langsam erkalten, nachdem natürlich der Strom ausgeschaltet worden war. Als das Arsen wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde der Strom geschlossen, sofort zeigte sich ein starker Ausschlag.

Ohne Zweifel war bei circa 303° das graue Arsen in die hexagonale, metallische Modification übergegangen.

Nachdem das Metallbad so weit erwärmt war, um die U-Röhre zu entnehmen, wurde deren Inhalt einer genauen Untersuchung unterzogen. Während der innere Kern des Arsens noch grau war, gehörten die an dem Glase anliegenden Theile der metallischen Modification an.

Unsere nächste Untersuchung mit demselben betraf die Bestimmung des Umwandlungspunktes von braunem Arsen. Dabei stellte es sich heraus, dass das braune Arsen beim Erhitzen zuerst grau und dann bei 303° leitend wird:

$$\begin{array}{l} As{=}As{-}As{=}As \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ As{=}As{-}As{=}As \end{array} = 4\begin{array}{c} As \\ | \\ As \end{array} = 8As_1\,.$$

Den Punkt, bei dem das braune Arsen grau wird, konnten wir, da sich die U-Röhre in einem Falle in einem Oelbade, im anderen Falle in dem Metallbade befand, nicht genau feststellen, da ein Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Körper nicht besteht. Der Umwandlungspunkt dürfte in dem Intervall zwischen 180° und 220° liegen. Indessen deuten einige Beobachtungen darauf hin, dass ganz reines braunes Arsen schon durch längere Behandlung mit Wasser bei dessen Siedepunkt in graues Arsen umgewandelt werden kann. Jedenfalls wird es bei dieser Behandlung schön krystallinisch und verändert seine Farbe.

VI. Ueber die Einwirkung einer gelben Arsenlösung auf verschiedene Metallsalzlösungen.

Im Anschluss an diese Arbeiten führten wir einige Untersuchungen aus über das Verhalten von gelbem Arsen Metallsalzen gegenüber, die Beweise für die grosse Reactions-, besonders Reductionswirkung des gelben Arsens und neue Anhaltspunkte zu einem Vergleiche von gelbem Arsen und gelbem Phosphor lieferten. Zu einer Lösung von Silbernitrat fügten wir in einem Schütteltrichter eine grössere Menge einer zweiprocentigen Lösung von gelbem Arsen. Beim innigen Vermischen der beiden Lösungen zeigte sich ein immer dunkler, schliesslich schwarz werdender Niederschlag, der sich schnell absetzt. Bei Ueberschuss der Lösung von gelbem Arsen wird das Silber quantitativ aus seiner Lösung gefällt, durch einen Ueberschuss von Silbernitrat dagegen wird das Arsen quantitativ aus der Lösung entfernt.

Eine grössere Menge des durch einen Ueberschuss von Silbernitrat erzeugten Niederschlages wurde auf einem Filter zunächst längere Zeit mit gereinigtem Schwefelkohlenstoff, um etwaigen bei der Reaction entstehenden Schwefel zu entfernen, behandelt und dann mit Alkohol, Aether und schliesslich längere Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen. Eine mikroskopische Untersuchung des Niederschlages ergab die Homogenität des Niederschlages. Derselbe war, unter dem Mikroskop betrachtet, schwarz, undurchsichtig, bei auffallendem Lichte stark metallisch glänzend.

0,3201 g in Salpetersäure gelöst, als Chlorsilber gefällt und im Wasserstoffstrome reducirt, ergaben 0,3155 g Silber, so dass der Niederschlag zu 98,56 pC. aus reinem Silber bestand. 0,2325 g ebenso ergaben 0,3021 g Chlorsilber, so dass der Procentgehalt an Silber 97,8 beträgt. Der Niederschlag besteht mithin aus nahezu reinem Silber.

Die fehlenden 1,5—2 pC. lassen sich erklären durch kleine Mengen von Arsensäure, welche im Filtrat vom Chlor-

silber nachweisbar waren und sich aus dem molekularen Silber schwer auswaschen liessen.

Beim Schütteln einer Lösung von gelbem Arsen mit einer Lösung von Mercuronitrat entstand ein anfänglich röthlich, später grau werdender Niederschlag, der wieder mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Wasser intensiv behandelt und dann bei 105° getrocknet wurde. Hierbei ballte sich der Niederschlag zu kleinen Quecksilberperlen zusammen: er bestand aus reinem Quecksilber.

Beim innigen Vermischen einer gelben Arsenlösung mit einer Lösung von Kupfersulfat zeigte sich sofort ein starker, körniger, schwarzer Niederschlag, der, wie bisher, mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Wasser gereinigt wurde. Zur näheren Bestimmung des Niederschlages führten wir von drei verschiedenen Proben drei Analysen aus, die einen Kupfergehalt von 53—55 pC. ergaben.

Neben Arsensäure waren in dem Filtrat des mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschenen Schwefelwasserstoffniederschlages grössere Mengen von Schwefelsäure nachweisbar. Ein grosser Theil des Kupfers dürfte demnach als Schwefel- resp. Arsen-Kupferverbindung gefällt werden, eine Ansicht, welche eine gewisse Bestätigung durch die Arbeiten von Vogel d. Ae.[35]) findet.

Beim Vermischen einer Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Phosphor mit Kupfersulfatlösung erhielten wir sofort einen dunklen Niederschlag, dessen Beschaffenheit jedoch sehr verschieden war, je nachdem er längere oder kürzere Zeit mit den beiden Lösungen in Berührung gestanden hatte. War derselbe längere Zeit in Contact mit der Kupfersulfat- und Phosphorlösung, dann war derselbe, nachdem er vorher mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Wasser gut ausgewaschen worden war, nach dem Trocknen schwarz und körnig. Wurde er jedoch nach seiner Entstehung sofort gereinigt und

---

[35]) Journ. f. prakt. Chem. 8, 108—112; diese Annalen 20, 174.



getrocknet, dann konnten wir in mehreren Fällen das rothe, metallische Kupfer wahrnehmen.

Der Kupfergehalt bei verschiedenen Proben schwankte zwischen 53 und 83 pC. Kupfer, ausserdem waren in dem Niederschlage Schwefel und Phosphor in Bindung mit dem Kupfer enthalten. Das bei dieser Reduction entstehende Gas bestand aus Schwefeldioxyd, denn es entfärbte eine Jodlösung und färbte ein mit Mercuronitrat befeuchtetes Stück Filtrirpapier grau.

Lösung von gelbem Phosphor giebt mit einer Lösung von Silbernitrat sofort einen schwarzen Niederschlag, der mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Wasser gut ausgewaschen wurde.

0,4548 g des Niederschlages ergaben nach Auflösung in Salpetersäure 0,5788 g Chlorsilber, entsprechend 95,8 pC. Silber. Im Filtrate war Phosphorsäure vorhanden.

Ein ähnliches Resultat zeigte die Einwirkung einer Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Quecksilbernitrat. Der entstandene Niederschlag war grau und wurde wieder sorgfältig ausgewaschen und analysirt. 1,5562 g in Salpetersäure gelöst ergaben 1,7360 g HgS, so dass der Niederschlag zu 96,35 pC. aus Quecksilber bestand. Das Filtrat enthielt wieder Phosphorsäure, ein kleiner Theil des Niederschlages war demnach in Reaction getreten mit dem Phosphor resp. der entstehenden Phosphorsäure. Als der Niederschlag längere Zeit unter dem Einflusse der beiden Lösungen und der Nebenproducte gelassen worden war, war sein Phosphorgehalt grösser. 1,4267 g mit Salpetersäure gelöst ergaben 1,5082 g HgS, demnach bestand der Niederschlag zu 91,08 pC. aus Quecksilber. Die fehlenden 9 pC. finden ihre Erklärung in der in dem Filtrat gefundenen Phosphorsäure.

Diese sämmtlichen Reactionen liefern den Beweis, dass sowohl gelbes Arsen wie gelber Phosphor in ihrer Schwefelkohlenstofflösung starke Reductionsmittel sind. Die Reductionen mittelst Arsen verlaufen etwas energischer wie die mittelst gelben

Phosphors, doch in den Endresultaten zeigt sich die grösste Uebereinstimmung.

VII. Ueber die Krystallisation von gelbem Arsen mit gelbem Phosphor.

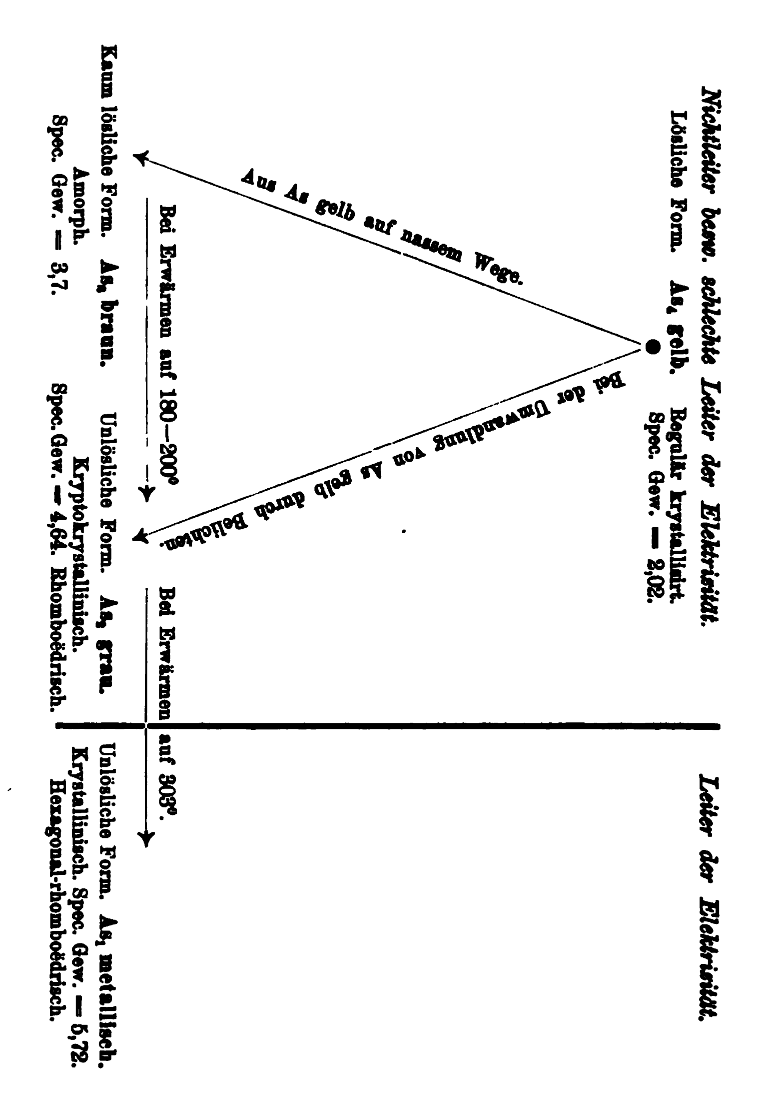
Da gelbes Arsen und gelber Phosphor demselben Krystallsystem, dem regulären, angehören und da beide Körper in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung zeigen, schien es angebracht zu sein, Versuche darüber anzustellen, wie weit diese Analogie der beiden gelben Körper reicht, ob dieselben zusammen krystallisiren, ob sie Mischkrystalle bilden, da diese eines der wichtigsten Kriterien für die Isomorphie zweier Körper sind.

Wir müssen es uns versagen, unsere mühevollen Versuche nach dieser Richtung im Einzelnen zu beschreiben; sie wurden durch den merkwürdigen Umstand erschwert, dass sich die hellgelben Lösungen gelben Arsens und gelben Phosphors beim Mischen sehr rasch zu färben pflegen (goldgelb bis dunkelroth). Wir ziehen aber aus unseren Versuchen den Schluss, dass diese beiden Körper jedenfalls nicht in beliebigen Mischungsverhältnissen zusammen krystallisiren können. Der gelbe Phosphor P_4 nimmt, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen von gelbem Arsen As_4 auf, und dieses löst anscheinend überhaupt keinen Phosphor.

Man dürfte also gelbes Arsen und gelben Phosphor zu denjenigen streng isomorphen Körpern zählen, welche bei grosser krystallographischer und chemischer Analogie äusserst geringe Mischbarkeit ihrer Krystalle zeigen.

Eine Erklärung für dieses geringe Vermögen der beiden Körper Mischkrystalle zu bilden, welches doch für die hervorragendste Eigenschaft isomorpher Stoffe gilt, war nicht schwer zu finden. Nach unseren Versuchen über die Löslichkeit von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff werden bei mittlerer Temperatur etwa 60 g Phosphor leicht von 100 ccm Schwefel-

kohlenstoff gelöst, während, wie vom gelben Arsen bekannt ist, bei derselben Temperatur und von derselben Menge Schwefel-



kohlenstoff 4—5 g gelbes Arsen gelöst werden, also etwa der fünfzehnte Theil von dem des gelben Phosphors. Sobald da-

her die Lösung in Folge des Verdunstens des Schwefelkohlenstoffes gesättigt ist, wird sich zuerst das gelbe Arsen ausscheiden und sich dabei umwandeln. Die Folge hiervon ist der schwarze Arsenrand der Krystallisirschale. Sobald Phosphor und Arsen zusammen auskrystallisiren, ist des letzteren Umwandlungsgeschwindigkeit grösser als seine Krystallisationsgeschwindigkeit. Aus dem gelben regulären Arsen wird eine einem anderen Systeme angehörende Arsenmodification, so dass der isomorphe Charakter der beiden Körper verloren gegangen ist.

Die Arsenmodificationen und ihre Entstehungsbedingungen lassen sich in vorhergehendem Diagramm darstellen.

II. Zur Kenntniss der chemischen Eigenschaften des Calciums;

von *Hugo Erdmann* und *Heinrich van der Smissen.*

Da das Calcium neuerdings in die Reihe derjenigen Metalle eingetreten ist, welche technisch im grösseren Maassstabe hergestellt werden, erschien es nns angebracht, das chemische Verhalten dieses Metalls einer genaueren Durchprüfung zu unterziehen. Es wurde dabei ganz systematisch verfahren und namentlich die wichtigsten Metalloïde sowohl im freien Zustande als auch in charakteristischen Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen mit metallischem Calcium zusammengebracht. Als Ergebniss von allgemeinem Interesse verdient hervorgehoben zu werden, dass das Calcium gegen trocknes Sauerstoffgas eine bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt. Die Unbeständigkeit unedler Metalle gegen atmosphärische Einflüsse, die beim Calcium so auffallend ist, beruht also auf ganz anderen Ursachen als auf der Verwandtschaft zum Sauerstoff, wie Jordis und Rosenhaupt[1]) kürzlich schon sehr richtig hervorhoben. Die Wirkungsfähigkeit des Stickstoffes darf dabei auch nicht unbeachtet bleiben, am wenigsten bei einem Metall, welches sich so leicht mit Stickgas und auch

[1]) Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle, Zeitschr. f. angewandte Chem. **21**, 50 (1908).

mit flüssigem Stickstoff[1]) vereinigt wie das Calcium. Im Allgemeinen kann das Calcium als ein Körper bezeichnet werden, der trotz der starken in ihm schlummernden chemischen Kräfte ziemlich leicht zu behandeln ist. Das beweist schon die stattliche Zahl neuer organischer Calciumverbindungen, welche wir im Laufe unserer Untersuchungen in reinem Zustande darstellen konnten:

1. Calciumanilid, $(C_6H_5NH)_2Ca$;
2. Calcium-o-tolylamid, $(C_7H_7NH)_2Ca$;
3. Calcium-p-tolylamid, $(C_7H_7NH)_2Ca$;
4. Calciumdiphenylamid, $(C_{12}H_{10}N)_2Ca$;
5. Verbindung (aus Calcium und Phenylhydrazin) $C_{18}H_{18}N_4Ca$(?);
6. Carbanilsaures Calcium, $(C_6H_5NHCO_2)_2Ca$;
7. o-Tolylcarbaminsaures Calcium, $(C_7H_7NHCO_2)_2Ca$;
8. p-Tolylcarbaminsaures Calcium, $(C_7H_7NHCO_2)_2Ca$;
9. Diphenylcarbaminsaures Calcium, $(C_{12}H_{10}NCO_2)_2Ca$;
10. Verbindung (aus Calcium, Phenylhydrazin und Kohlendioxyd) $C_{20}H_{18}O_4N_4Ca$(?);
11. Calciumacetessigester, $(C_6H_9O_3)_2Ca$.

Im schroffen Gegensatze zu dieser grossen Reactionsfähigkeit des Calciummetalls steht das Verhalten des Calciumhydrürs, CaH_2. Mit Wasser zersetzt es sich ja, ähnlich dem Calciumcarbid, mit Heftigkeit; allen wasserfreien Reagentien gegenüber zeigt aber das Hydrür eine ganz unerwartete Reactionslosigkeit. Da in der Literatur gegentheilige Angaben vorlagen, welche unter dem Namen Moissan erschienen sind, so haben wir unsere Versuche sehr oft und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt, ohne je zu einem anderen Ergebniss zu gelangen. Wir müssen daher mit aller Entschiedenheit betonen, dass die diesbezüglichen Angaben aus dem Pariser Laboratorium irrige sind.

---

[1]) H. Erdmann, Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1207 (1906); Chemiker-Zeitung **30**, 293 (1906).

Wir bringen unsere Beobachtungen in folgender Ordnung:

A. Das Calcium als Ausgangsmaterial.

B. Calcium und Sauerstoff.

C. Calcium und Wasserstoff.

D. Calcium und Stickstoff:

I. Calciumnitrür;

II. Calcium und Ammoniakderivate:

a) Allgemeines,

b) Calcium und Aethylamin,

c) Calcium und Anilin:

Darstellung des Calciumanilides,
Eigenschaften und Reactionen des Calciumanilides,
Carbanilsaures Calcium;

d) Calcium und o-Toluidin:

Calcium-o-tolylamid,
o-Tolylcarbaminsaures Calcium;

e) Calcium und p-Toluidin:

Calcium-p-tolylamid,
p-Tolylcarbaminsaures Calcium;

f) Calcium und Diphenylamin:

Calciumdiphenylamid,
Diphenylcarbaminsaures Calcium;

g) Calcium und einige andere Ammoniakderivate;

III. Calcium und Phenylhydrazin.

E. Calcium und Schwefel.

F. Calcium und Kohlenstoff:

I. Allgemeines;

II. Calcium und Acetessigester;

III. Calcium und Malonsäureester.

A. Das Calcium als Ausgangsmaterial.

In der grossen Mehrzahl der Fälle wurde elektrolytisches Calcium der „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld verwandt. Es enthielt:

Ca	98,3 pC.,
Fe	0,9 pC.,
Al	0,3 pC.,
Si	0,3 pC.,

ferner Mn, Mg, K, Cl in Spuren. Das Metall war ab und zu von kleinen, mit Chlorcalcium ausgekleideten Hohlräumen durchsetzt; doch wurde eine Verunreinigung der Analysensubstanz durch diese Beimengung nach Möglichkeit vermieden. Es liess sich mit einer grossen scharfen Feile gut feilen und kam daher stets in Form grober Feilspähne zur Anwendung. Reineres, von der Firma de Haën bezogenes, elektrolytisches Calcium war so weich, dass es die Feile sogleich verschmierte. Beim Feilen des Metalls fielen die Spähne stets durch einen unter dem Schraubstock befestigten Trichter in ein von trocknem Kohlendioxyd durchströmtes Kölbchen und kamen, da das Gas aufsteigend auch den ganzen Trichter anfüllte, höchstens während $^1/_4$ Secunde mit der Luft in Berührung.

Zu einigen Versuchen erwies sich durch Reduction von Calciumjodid mit Natrium nach Moissan[3]) selbst dargestelltes krystallisirtes Calcium seiner feinen Vertheilung halber als brauchbarer. Seine Darstellung ist jedoch langwierig und mühsam und die Empfindlichkeit des Productes gegen Spuren von Feuchtigkeit so gross, dass seine Handhabung die peinlichste Sorgfalt erfordert. Für die meisten Fälle, so insbesondere für die Darstellung aller im folgenden beschriebenen neuen Calciumverbindungen, genügen jedoch die viel leichter zugänglichen, wenn auch viel träger reagirenden Feilspähne.

B. Calcium und Sauerstoff.

Nach Moissan[4]) verbrennt krystallisirtes Calcium im Sauerstoff bei 300° unter so starker Wärmeentbindung, dass ein Theil des Oxydes schmilzt. In der Hoffnung, durch die Vermeidung einer erheblichen Temperatursteigerung das Superoxyd als vermuthlich primäres Oxydationsproduct festhalten zu können, wurde einprocentiges Calciumamalgam — durch Eintragen von blanken Calciumstücken in Quecksilber bei 300°

[3]) Compt. rend. **126**, 1753 (1898).
[4]) Compt. rend. **127**, 584 (1898).

dargestellt — im Sauerstoffstrome erhitzt. Es blieb selbst nach theilweisem Absieden des Quecksilbers völlig blank und konnte nur durch längeres Erhitzen auf 400—500° in ein Gemenge von Quecksilber und Calciumoxyd verwandelt werden, das jedoch nach dem Aufnehmen mit Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Filtriren keine Spur einer Blaufärbung mit Jodkaliumstärkelösung zeigte. Der gleiche Versuch wurde mit ozonisirtem Sauerstoff wiederholt. Bis 300° blieb das Amalgam völlig blank; dann traten Quecksilberoxydwolken auf und die grösste Menge des Quecksilbers destillirte ab. Der graue Rückstand gab aber auch bei diesem Versuche keine Superoxydreaction.

Wie ausserordentlich leicht übrigens im Gegensatze zum Sauerstoffgase das Wasser oxydirend auf Calcium wirkt, lässt sich vorzüglich an dem Verhalten blanker Metallflächen gegen Quecksilber beobachten. Während nämlich eine in einer Wanne unter Quecksilber angefeilte Calciumfläche sich bei Zimmertemperatur sofort amalgamirt, ist eine Metallfläche, die auch nur $^1/_4$ Secunde bei trocknem Wetter der Luft ausgesetzt war und völlig blank erscheint, erst bei 100—200° zur Amalgation zu bringen. Auch Moissan[5]) giebt an, dass Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber reagirt. Augenscheinlich genügen winzige Spuren von Feuchtigkeit, um das Metall sofort mit einer unsichtbar feinen Oxydhaut zu bekleiden.

C. Calcium und Wasserstoff.

Die Darstellung des Calciumhydrürs, CaH_2, aus krystallisirtem Calcium und Wasserstoff nach Moissan[6]) gelang leicht und schnell. Seine Darstellung aus Calciumfeile bot jedoch insofern einige Schwierigkeit, als selbst nach mehrstündiger Rothglut der Kern der Spähnchen stets unangegriffen blieb. Um das Metall durch und durch zu hydriren, musste das

---

[5]) Ann. chim. phys. **18**, 306 (1899).

[6]) Compt. rend. **127**, 29 (1898).

Reactionsproduct rasch im Mörser zerrieben, noch einmal einige Stunden im Wasserstoffstrome erhitzt und dieses Verfahren noch ein drittes Mal wiederholt werden.

Neuerdings bringen die „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld stangenförmiges Calciumhydrür in den Handel, das sich leicht mit dem Hammer zerschlagen und dann eine concentrische Anordnung der Masse um die Spindelaxe erkennen lässt. Somit ist dies Product sicher nicht „durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium“[1]) dargestellt. Eher lässt sich vermuthen, dass es durch Einwirkung von Wasserstoffgas unter Druck auf Calciumstangen gewonnen wird, und zwar bei einer noch unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur.

0,0802 g entwickelten mit Wasser 83,2 ccm Wasserstoff (corrigirt), d. i. 97,84 pC. der berechneten Menge.

Da das Kilo mithin 1037 Liter Wasserstoff liefert und z. Z. 8,50 Mark kostet, so stellt sich der Preis für 1000 Liter Wasserstoff aus Hydrür vorläufig noch auf 8,20 Mark. Ein uns von den „Elektrochemischen Werken“ in Bitterfeld zugesandtes Hydrür anderer Darstellungsart zeigte keine concentrische Structur und enthielt wechselnde Mengen freien Calciums, wie das von uns selbst aus compactem Metall gewonnene Rohproduct.

Auf das in Stücke zerschlagene Hydrür wirkt Wasser so ungemein heftig, dass man beide im Kipp'schen Apparate nicht ohne weiteres zusammenbringen kann. Auch wenn die Reaction durch Verdünnen des Wassers mit indifferenten Mitteln, wie Glycerin, nach Belieben gemässigt wird, ist der Kipp'sche Apparat zur Wasserstoffentwickelung aus Hydrür schlecht zu brauchen, da in der feuchten Atmosphäre auch ohne Berührung mit der Flüssigkeit eine dauernde und nicht unbeträchtliche Gasentwickelung stattfindet. Nur wenn man das Wasser aus einem Tropftrichter ganz langsam auf das stückige Hydrür

---

[1]) D. R. P. 188570 vom 20. Mai 1905.



tropfen lässt und das Sperrwasser mit einer Oelschicht bedeckt, lässt sich ein beliebig zu unterbrechender Gasstrom erzielen. So bedient man sich im Laboratorium zur Erzeugung kleinerer Mengen sehr reinen Wasserstoffs bequemer des Calciummetalls. Zur Darstellung grösserer Mengen Wasserstoff ist aber natürlich das Hydrür mit seiner fast doppelt so grossen Gasausbeute vorzuziehen. Dabei dürften Apparate nach Art des Bucher'schen Acetylenentwicklers[8]) die besten Dienste leisten.

Ein von Richard Gradenwitz nach dem Einwurfsystem construirter Apparat ist von dem kgl. Aëronautischen Observatorium Lindenberg bereits zur Füllung kleiner Ballons benutzt worden[9]). Gerade für die Zwecke der militärischen Luftschiffahrt erscheint das Hydrür vorläufig als werthvollstes Wasserstofferzeugungsmittel, da der Transport des Wasserstoffs in Form von Hydrür mit den geringsten Umständen und Kosten verbunden und das nöthige Wasser überall vorhanden ist. In Frankreich wird zu diesem Zwecke von George Jaubert ein Hydrür unter dem Namen „Hydrolith" in den Handel gebracht[10]).

D. Calcium und Stickstoff.

I. Calciumnitrür.

Die durch directe Vereinigung der Elemente zuerst von Maquenne[11]) erhaltene Verbindung Ca_3N_2 wird in der Regel „Calciumnitrid" genannt, soll aber hier mit dem Namen „Calciumnitrür" bezeichnet werden, da sie weniger Stickstoff als das andere noch bekannte Stickstoffcalcium, CaN_6, enthält. Auch nennt man die dem Nitrür entsprechende Verbindung CaH_2 fast allgemein Calciumhydrür. Die Darstellung des Nitrürs aus krystallisirtem Calcium nach Moissan[12]) gelang leicht.

---

[8]) Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Chem. (IV. Aufl. 1906), Seite 442.

[9]) Aëronaut. Mittheilungen **11**, 326 (1907).

[10]) Zeitschr. f. angewandte Chemie **19**, 1233 (1906).

[11]) Bull. Soc. chim. **7**, 366 (1892).

[12]) Compt. rend. **127**, 494 (1898).

Die Verwendung von Calciumfeile bot die gleichen Schwierigkeiten und erforderte die gleiche Wiederholung des Verfahrens wie bei der Darstellung des Hydrürs.

Einprocentiges Calciumamalgam erwies sich auch gegen Stickstoff recht beständig und blieb selbst nach theilweisem Absieden des Quecksilbers unangegriffen. Durch allmähliche Temperatursteigerung bis zur hellen Rothglut konnte schliesslich doch nie ein ganz quecksilberfreies Nitrür erhalten werden.

Grössere Mengen von 3—5 g Nitrür liessen sich darstellen durch Einschmelzen von Calciumstücken in einem eisernen Tiegel, durch dessen durchbohrten Deckel ein rascher Stickstoffstrom eingeführt wurde. Die erkaltete Masse musste mit Meissel und Hammer zerkleinert und die Operation wiederholt werden. Steht flüssiger Stickstoff zur Verfügung, so dürfte die Darstellung mittelst Zündkirsche nach Erdmann[13]) vorzuziehen sein.

Ueber das Verhalten des Calciumnitrürs zum Wasserstoff, ebenso wie über das des Hydrürs zum Stickstoff, gehen die bisherigen Angaben theilweise auseinander. Nach Gautier[14]) wird das Hydrür durch Stickstoff bei 700° zum Theil in Nitrür übergeführt, nach Moissan[15]) wird es bei „Dunkelrothglut" von Stickstoff nicht im geringsten angegriffen. Das Nitrür dagegen wird nach Moissan[16]) schon unterhalb Dunkelrothglut von Wasserstoff theilweise unter gleichzeitiger Ammoniakbildung in Hydrür verwandelt. Nach einem französischen Patente von Kaiser[17]) liefert nicht nur Nitrür mit Wasserstoff, sondern auch Hydrür mit Stickstoff in der Hitze Ammoniak, so dass durch abwechselndes oder gleichzeitiges Ueberleiten von Wasserstoff und Stickstoff über Nitrür oder Hydrür eine stetige Ammoniaksynthese mit einer geringen Menge Calcium erzielt wird.

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1210 (1906).
[14]) Compt. rend. **134**, 1108 (1902).
[15]) Compt. rend. **127**, 29 (1898).
[16]) Compt. rend. **127**, 497 (1898).
[17]) Französisches Patent 350966 (1905).

Die Angaben dieses Patentes bedurften bei ihrer grossen Bedeutung für das Problem der technischen Ausnutzung des Luftstickstoffs einer Nachprüfung, zumal in ihnen jede bestimmtere Angabe über die Versuchsbedingungen fehlt. Es wurden daher circa 5 g gepulvertes Hydrür bezw. Nitrür aus Calciumfeile, als auch technisches Hydrür, im Eisenschiffchen, in einem langsamen Strome mit Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffs bezw. Wasserstoffs mehrere Stunden lang auf Temperaturen zwischen 500—800° erhitzt. Das Schiffchen befand sich in einem durch einen elektrischen Widerstandsofen geheizten, schwer schmelzbaren Glasrohre, dessen Innentemperatur durch ein Le Chatelier'sches Pyrometer gemessen wurde. Der abziehende Gasstrom strich durch eine gemessene Menge $^{1}/_{10}$ n-Schwefelsäure, die nach jedem Versuche zurücktitrirt wurde. Die Versuche ergaben weder mit Hydrür im Stickstoffstrome, noch mit Nitrür im Wasserstoffstrome eine deutlich bemerkbare Abnahme der Acidität der vorgelegten Säure. Es konnten demnach, wenn überhaupt, so doch jedenfalls nur minimale Ammoniakmengen auftreten. Von einer technischen Ammoniaksynthese, wie sie das Kaiser'sche Patent behauptet, kann aber keine Rede sein.

Inwieweit trotz dieses Befundes die Angaben Gautier's und Moissan's zutreffen, erübrigte sich zu untersuchen, da uns inzwischen die Arbeit von Haber und van Oordt über „Die Bildung von Ammoniak aus den Elementen“[18]) bekannt wurde, welche u. a. auch eine gründliche quantitative Durcharbeitung dieser fraglichen Reaction enthält, ohne übrigens irgendwie auf das Kaiser'sche Patent Bezug zu nehmen. Haber und van Oordt erbringen den Beweis für die Thatsächlichkeit einer innerhalb enger Grenzen im einen wie im anderen Sinne unvollständig verlaufenden Reaction

$$3CaH_2 + N_2 \rightleftarrows Ca_3N_2 + 3H_2. \quad (I)$$

---

[18]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 340 (1905).

Bei dem Verlaufe im Sinne von links nach rechts tritt nach ihnen nur Wasserstoff ohne die geringste Menge Ammoniak im abziehenden Stickstoffstrome auf. Bei dem Verlaufe im entgegengesetzten Sinne ist dagegen im günstigsten Falle bis zu 1 pC. des Stickstoffes (0,01 pC. des abgehenden Gasgemisches) als Ammoniak gebunden. Diese Thatsache findet nach Haber und van Oordt ihre Erklärung darin, dass sich die Reaction (I) mit der anderen

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (II)$$

verknüpft, welche in dem für Reaction (I) in beiden Richtungen günstigen Temperaturbereiche 700—900° einem Gleichgewichtszustande mit nur 0,2—0,02 Vol.-pC. Ammoniak zustrebt. Ein unverhältnissmässig grosser Partialdruck des Stickstoffs verschiebt den Gleichgewichtspunkt jedoch weiterhin so sehr zu ungunsten des Ammoniakgehaltes, dass dieser unter die Schwelle des analytischen Nachweises sinkt.

Die Verwendung des Calciumhydrürs und -nitrürs als Träger von Zwischenreactionen einer rationellen technischen Ammoniaksynthese erscheint somit als ausgeschlossen.

II. Calcium und Ammoniakderivate.

a. Allgemeines.

Ammoniak reagirt mit Calcium nach Moissan[19]) innerhalb zweier Temperaturbereiche in verschiedenem Sinne, wie folgt:

I. — 78° bis + 20°: $Ca + 4NH_3 = Ca(NH_3)_4$.

20 bis 500°: reactionsloses Temperaturgebiet.

II. 500 bis 1000°: $6Ca + 2NH_3 = Ca_3N_2 + 3CaH_2$.

Der Verlauf der Reaction II weicht insofern von dem Verhalten der übrigen Erdalkali- und Alkalimetalle ab, als ihre untere Temperaturgrenze zu hoch liegt, um wie bei jenen die Bildung von Amid und freiem Wasserstoff zuzulassen.

---

[19]) Compt. rend. 127, 589, 685 (1898).

Indessen schien es nicht ausgeschlossen, dass Amine der aromatischen Reihe, infolge des sauren Charakters ihrer Kohlenwasserstoffcomplexe, mit Calcium unter Wasserstoffaustritt substituirte Calciumamide bilden könnten, zumal bekanntlich auch Kalium und Natrium im gleichen Sinne auf Anilin und Diphenylamin bei wesentlich tieferen Temperaturen als auf Ammoniak einwirken. Auf ein Analogon der Reaction I im Gebiete der organischen Amine durfte dagegen um so weniger gehofft werden, als schon Moissan[20]) die Nichtexistenz einer entsprechenden Verbindung des Methylamins dargethan hat. Eher noch liess sich erwarten, dass die Einwirkung aliphatischer Amine bei höherer Temperatur zu alkylsubstituirten Calciumamiden führen möchte, ein Reactionsverlauf, der bereits beim Kalium von Titherley[21]) beobachtet wurde.

Die Darstellung des Calciumammoniaks gelang leicht aus Calciumfeile bei 0°. Das Metall schiesst dabei unter lebhafter Ammoniakabsorption in grossen, bronzefarbenen Strähnen auf, die an die Luft gebracht mit glänzender Feuererscheinung verbrennen. Auch einen Gehalt des Hydrürs oder Nitrürs an freiem Calcium bemerkt man leicht an dem Aufschiessen der charakteristischen Strähne im Ammoniakgase. Wir neigen der Ansicht zu, dass es sich hier um eine dissociirbare Verbindung von ringförmiger Structur

$$Ca\begin{matrix} \diagup NH_3-NH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH_3-NH_3 \end{matrix}$$

mit vier fünfwerthigen Stickstoffatomen handelt. Mit dieser unserer Annahme stehen auch die von Ruff und Geisel[22]) angestellten Untersuchungen durchaus nicht im Widerspruch.

---

[20]) Compt. rend. **128**, 26 (1899).

[21]) Journ. chem. Soc. London **71**, 460 (1897).

[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 831 Anmerkung (1906).

b. Calcium und Aethylamin.

Aethylamin reagirt unter etwa 250° nicht mit Calciumfeile. Bei dieser Temperatur beginnt das Metall sich im Strome trocknen, sauerstofffreien Aethylamindampfes zu schwärzen, während gleichzeitig freier Wasserstoff und Stickstoff auftreten. Bei 400° wird die Reaction sehr lebhaft, es entweichen mit dem überschüssigen Aethylamin erhebliche Mengen Wasserstoff und Stickstoff, deren Mengenverhältnis nach mehreren Analysen dem stöchiometrischen Verhältnisse des Ammoniaks nahe kommt. Aethylamindampf für sich erlitt bei 400° und Atmosphärendruck keine sichtbare Zersetzung; der durch eine auf 400° erhitzte Glasröhre geleitete Dampf löste sich vollständig in Wasser. Weder in dem bei tieferer, noch in dem bei höherer Temperatur gewonnenen schwarzen Reactionsproducte war ein Calciumäthylamid, das durch Wasser hätte Aethylamin abspalten müssen, nachzuweisen. Die Masse bestand vielmehr immer aus unangegriffenem Calcium, Calciumnitrür, -hydrür und Kohle.

c. Calcium und Anilin.

Während Natrium in siedendem Anilin vollkommen blank bleibt und erst bei 200° mit der Base in Reaction tritt[25]), verwandelt sich Calciumfeile schon beim Kochen mit Anilin unter Wasserstoffentwickelung in eine durchscheinende, körnige Masse, die theils vom überschüssigen Anilin gelöst wird, theils den Rest des Calciums umschliesst und so immer einen Theil des Metalls der Reaction entzieht. Wird dabei der Zutritt der Luft nicht ferngehalten, so färbt sich die Reactionsmasse dunkelbraun. Lässt man dagegen die Base unter Druck bei 200° auf das Metall einwirken, z. B. in einem mit Wasserstoff gefüllten Einschmelzrohre, so verläuft die Reaction nicht nur viel schneller, sondern zehrt auch das Calcium vollkommen auf. Das Product bleibt in diesem Falle in seiner ganzen Menge flüssig und er-

---

[25]) Merz und Weith, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1519 (1873).

starrt erst beim Erkalten zu einem schwachgrau gefärbten, krystallinischen Kuchen, der bei Anwendung der $1^1/_2$—2-fachen theoretischen Menge Anilin steinhart, bei grösserem Ueberschuss aber entsprechend lockerer ist. Zerkleinert und mit Benzol oder absolutem Aether unter peinlichstem Abschluss der Luft vollkommen ausgewaschen, liefert er reines Calciumanilid von der Zusammensetzung C_6H_6Nca. Da jedoch diese Reinigung des im Einschmelzrohre gewonnenen Rohproductes in Folge der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Calciumanilides gegen die geringsten Spuren von Sauerstoff, Kohlendioxyd oder Wasser eine höchst umständliche und missliche Arbeit ist, so bedient man sich mit grossem Vortheil zur Darstellung der Verbindung besonderer Apparate, die bei einiger Uebung leicht zu handhaben sind und die Darstellung von 10 g reinem Anilid im Verlaufe eines Tages gestatten.

Darstellung des Calciumanilides.

Das flaschenförmige Reactionsgefäss a (Fig. III) wird mit 2 g blanken Calciumfeilspähnen und 21 g trocknem Anilin zur Hälfte gefüllt und mit der Capillare b durch einen starken Druckschlauch verbunden. Dann wird mittelst des angeschmolzenen Röhrchens c ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet, die Capillare in die unten zugeschmolzene, mit Quecksilber gefüllte Röhre d getaucht, das Röhrchen c abgeschmolzen und das Reactionsgefäss im Oelbade auf 200° erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das Aufsteigen von Wasserstoffblasen im Quecksilber, das mit 500 mm Druck auf dem Gefässinneren lasten muss. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction beendet, kann aber auch schon in einer Stunde zu Ende geführt werden, wenn man den Quecksilberdruck verdoppelt und die Temperatur auf 225° steigert. Der entweichende Wasserstoff enthält immer etwas Ammoniak und Benzoldampf. Wenn schliesslich alles Metall gelöst ist, lässt man erkalten, wobei das Anilid zwischen 140—100° von den Wänden aus büschelförmig krystallisirend mit dem Ueberschusse der Base zu einem hellgrauen

Fig. III.

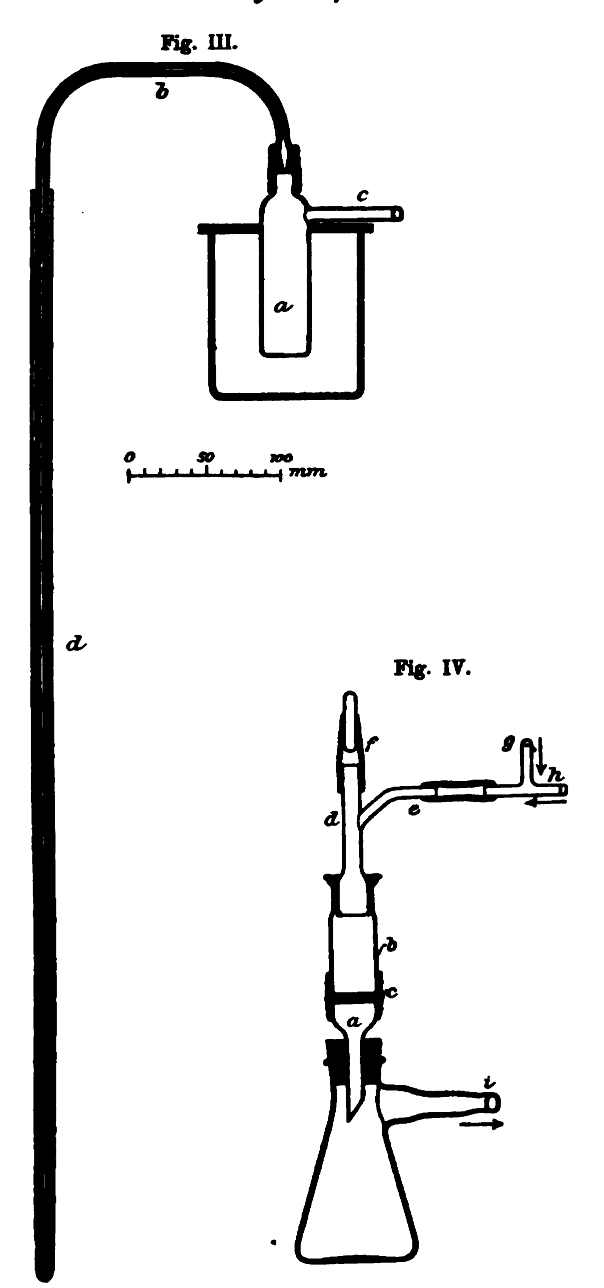


Fig. IV.

Kuchen erstarrt, dessen Raumeinnahme die der ursprünglichen Reagentien scheinbar erheblich übertrifft. Nun wird das Röhrchen c mit einem Wasserstoffapparate verbunden, seine Spitze im Schlauch abgebrochen. Dann wird die Capillare aus dem Quecksilber gehoben und vom Reactionsgefäss a getrennt. Während dieses stetig von trocknem Wasserstoff durchströmt wird, zerkleinert man den lockeren Kuchen von oben her mit einem spitzen Eisen und schüttet die bröcklige Masse dann in den vorher vollkommen mit Wasserstoff gefüllten, in Fig. IV dargestellten Filtrirapparat. Dieser setzt sich aus zwei genau auf einander passenden Glascylindern a und b zusammen, zwischen die eine vor jedesmaligem Gebrauch mit Filtrirpapier umfaltete, porzellanene Siebplatte von gleichem äusseren Durchmesser eingelegt wird. Alle drei Stücke werden durch Ueberziehen eines Stückes starken Schlauches fest zusammengehalten und lassen sich ebenso leicht wieder auseinandernehmen und reinigen. Das Stück b trägt ein eingeschliffenes und mit Quecksilber abgedichtetes T-Stück der skizzirten Gestalt. Ist nun alle Luft des Apparates von e her durch Wasserstoff verdrängt, so schliesst man die Verbindung zur Saugpumpe, öffnet das Schlauchstück f durch Herausziehen des Glasstopfens, führt statt dessen den Hals des Reactionsgefässes a (Fig. III), aus dem noch ständig Wasserstoff ausströmt, in den Schlauch ein und schüttet die zerkleinerte Masse auf das Filter c. Darauf verschliesst man die Oeffnung f wieder und wäscht nunmehr unter Anwendung der Saugpumpe die Masse gründlich mit absolutem Aether aus, der aus einer Vorrathsflasche von h aus in den Apparat eintritt. Schliesslich trocknet man durch einen bei g eintretenden Wasserstoffstrom, lockert von f aus die Masse mit einem spitzen Eisen auf und schüttet sie einem Wasserstoffstome entgegen durch f in ein Kölbchen, wo bei 110° die letzten Reste des Aethers verjagt werden.

Eigenschaften und Reactionen des Calciumanilides.

Das so erhaltene Calciumanilid ist ein schneeweisses, in Aether, Benzol, Ligroïn und kaltem Anilin unlösliches, mikrokrystallinisches Pulver vom spec. Gew. 1,17, das sich durch Luft, vor allem wenn sie feucht ist, unter starker Selbsterhitzung und Ausstossung dicker Nebel augenblicklich schwärzt. Mengen von einigen Grammen erhitzen sich an feuchter Luft bis zum Erglühen, im trocknen Sauerstoffgase erfolgt explosionsartige Zersetzung. Wasser spaltet sofort in Anilin und Kalkhydrat, noch heftiger Säuren in Anilin- und Kalksalz.

I. 0,8509 g, im Wasserstoff gewogen, hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,2149 g CaO.

Die Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung musste mit dem luftbeständigen Kohlendioxyd-Additionsproducte ausgeführt werden. Die addirte Menge Kohlendioxyd wurde von der durch Verbrennung gefundenen Menge abgezogen.

II. 0,1985 g addirten 0,0744 CO_2 und gaben dann 0,5894 CO_2 und 0,0990 H_2O.

III. 0,1880 g addirten 0,0680 CO_2 und gaben dann 19,4 ccm Stickgas bei 19° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $(C_6H_6N)_2Ca$ = 222,5	Gefunden I.	II.	III.
Ca	17,84	18,04	—	—
C	64,23	—	64,01	—
H	5,39	—	5,54	—
N	12,49	—	—	12,30

Das Calciumanilid ist das erste reine Metallanilid, das aus Metall und Base gewonnen wurde, denn die Einwirkung von Kalium und Natrium auf Anilin verläuft bekanntlich nicht so glatt, dass es seither gelungen wäre, die betreffenden Anilide zu isoliren [24]).

[24]) Hofmann, diese Annalen **47**, 74 (1843); Merz und Weith, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 646 (1872); **6**, 1514 (1873); Girard, Bull. soc. chim. **28**, 530 (1877).

Es bietet Interesse, die charakteristischen Eigenschaften des neuen Stoffes mit denen der drei bisher beschriebenen, wenn auch auf anderen Wegen erhaltenen, Metallanilide in Vergleich zu stellen. Das entsprechende primäre Natriumanilid wurde von Titherley[25]) aus Natriumamid und Anilin als graugelbe, amorphe Masse gewonnen, die sich an der Luft schnell schwärzt und durch Wasser leicht zersetzt wird. Primäres Zinkanilid, von Frankland[26]) aus Zinkäthyl und Anilin dargestellt, wird gleichfalls schon durch Wasser gespalten, ist aber wohl — wie aus dem Fehlen einer gegentheiligen Angabe zu schliessen ist — gegen Luft beständig. Secundäres Quecksilberanilid, C_6H_5NHg, welches von Pesci[27]) aus Sublimat, Anilin und Natronhydrat dargestellt wurde, ist dagegen eine nicht nur gegen Sauerstoff, sondern auch gegen Wasser beständige Base, die sogar mit Säuren beständige Salze zu bilden vermag.

Die sinnfälligste Reaction des Calciumanilides, nämlich seine Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff, verläuft selbst bei — 20° und bei Anwendung eines stark mit Stickstoff verdünnten Gases so complicirt, dass ihre weitere Aufklärung nicht gelang. Unter den genannten Bedingungen wurde auf ein Atom Calcium etwa 1,3 Atom Sauerstoff absorbirt; das schwarze Oxydationsproduct bestand zum grossen Theil aus harzigen Massen basischen Charakters. Azobenzol, Amidophenol oder andere sich als einheitliche Stoffe charakterisirende Verbindungen liessen sich auf keine Weise fassen.

Jodäthyl in berechneter Menge zu unter absolutem Aether befindlichem Calciumanilid (20 g) hinzugegossen, tritt sogleich mit diesem in Reaction. Die entstehende bräunliche Flüssigkeit wurde sammt dem geringen Bodensatz mit Wasser ausgeschüttelt und die ätherische Lösung von der wässrigen ge-

[25]) Journ. Chem. Soc. London **71**, 460 (1897).
[26]) Jahresber. f. Chem. 1857, 419.
[27]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25** c, 642 (1892).

trennt. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein braunes Oel, das nach dem Trocknen mit Kalihydrat und zweimaliger Rectification die Eigenschaften des *Monoäthylanilins* aufwies. Schmelzp. 205°.

0,5103 g gaben 52,2 ccm Stickgas bei 20° und 771 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{11}N$ = 120,2	Gefunden
N	11,58	11,86

Benzoylchlorid in berechneter Menge zu unter absolutem Aether befindlichem Calciumanilid (1 g) hinzugegeben, tritt gleichfalls mit diesem alsbald in Reaction. Der entstehende Brei wurde mit Wasser durchgeschüttelt und abgenutscht, im Filtrat die wässrige von der ätherischen Lösung getrennt, der Aether verjagt und der Rückstand mit dem auf dem Filter verbliebenen vereinigt. Er bestand aus *Benzoylanilid*, welches, dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, in Blättchen vom Schmelzpunkt 161° erhalten wurde.

0,2310 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 22° und 767 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$ = 195,6	Gefunden
N	7,11	7,40

Phosgen in Dampfform reagirt sehr heftig mit Calciumanilid. Zu 1,6655 g Anilid, die sich in einem auf —15° gehaltenen, mit Wasserstoff gefüllten Kölbchen befanden, trat ganz allmählich Phosgendampf hinzu. Sobald der Dampf, der augenblicklich absorbirt wird, sich in dem Kölbchen zu condensiren begann, wurde die Zufuhr unterbrochen und das überschüssige Phosgen auf dem Wasserbade durch Wasserstoff verjagt. Die Gewichtszunahme der Masse betrug 0,6925 g (das Molekularverhältnis beider Reagentien verlangt 0,7285 g). Das pulvrige Product wurde mit Wasser ausgekocht, abgenutscht, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es wird so in weissen Nädelchen erhalten und schmilzt bei 237°.

I. 0,2139 g gaben 0,5788 CO_2 und 0,1128 H_2O.
II. 0,1880 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 18,5° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$ = 210,6	Gefunden I.	II.
C	73,52	73,78	—
H	5,70	5,76	—
N	13,24	—	13,30

Die Substanz zeigte alle Reactionen des *s-Diphenylharnstoffes*. Sie war schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, leicht in concentrirter Schwefelsäure, aus der sie durch Wasser unverändert ausgefällt wurde. Beim Erwärmen der Lösung entwickelte sich Kohlendioxyd, und Wasser brachte nunmehr keine Fällung mehr hervor. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, oder allein bis über den Schmelzpunkt, trat der die Schleimhäute heftig reizende Dampf des Phenylisocyanates auf.

Schwefelkohlenstoff, im Ueberschuss auf Calciumanilid (5 g) gegossen, reagirt unter Wärmeentwickelung. Nach einer Stunde wurde die überschüssige Flüssigkeit verjagt, das gelbe, übelriechende Product mit Alkohol ausgekocht, filtrirt und das Filtrat verdampft. Der Rückstand löste sich zum Theil in Natronlauge, aus der durch Kohlendioxyd eine weisse Substanz gefällt wurde, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die charakteristischen Blättchen des *Diphenylthioharnstoffes* vom Schmelzp. 150—151° lieferte.

0,2143 g gaben 0,2232 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$ = 226,5	Gefunden
S	14,05	14,30

Die Ausbeute war in Folge complicirter Nebenreactionen gering. Der in Alkohol unlösliche Rückstand entwickelte mit Salzsäure Schwefelwasserstoff.

Schwefeldioxyd wird von Calciumanilid lebhaft absorbirt, indem sich das Anilid tief gelb färbt. Das Product hat jedoch keine constante Zusammensetzung und spaltet im Wasserstoff-

strome, vor allem beim Erwärmen, einen grossen Theil des Schwefeldioxydes wieder ab. Bei Versuchen, ein Sulfon oder ein sulfinsaures Salz darin nachzuweisen, wurden stets nur Schwefeldioxyd und Anilin bezw. Anilinderivate erhalten.

Kohlendioxyd wird von Calciumanilid unter starker Wärmeentwickelung sehr lebhaft absorbirt. Grössere Mengen zersetzen sich dabei leicht durch die Reactionswärme. Das Additionsproduct ist, wie unten bewiesen werden wird, das Calciumsalz der hypothetischen *Carbanilsäure.* Seine quantitative Zusammensetzung ergiebt sich aus den Analysendaten des Calciumanilids (vergl. S. 47) durch Rechnung, wie folgt:

I. 0,1985 g Anilid wogen nach dem Sättigen mit CO_2 0,2729 g [berechnet für $(C_6H_6NCO_2)_2Ca$: 0,2765 g].

II. 0,1985 + 0,0744 = 0,2729 g gaben 0,5894 CO_2 und 0,0990 H_2O.

III. 0,1830 + 0,0680 = 0,2510 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 19° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $(C_7H_6O_2N)_2Ca$ = 309,9	Gefunden II.	Gefunden III.
C	53,81	54,11	—
H	3,87	4,05	—
N	8,97	—	8,96

Die vorstehend beschriebenen Reactionen des Calciumanilides seien, soweit sie zu einheitlichen Producten führen, noch einmal kurz zusammengefasst:

1) $C_6H_5NHca + H_2O = C_6H_5NH_2 + caOH$;

2) $C_6H_5NHca + C_2H_5J = C_6H_5NHC_2H_5 + caJ$;

3) $C_6H_5NHca + C_6H_5COCl = C_6H_5NHCOC_6H_5 + caCl$;

4) $C_6H_5NHca + CO_2 = C_6H_5NHCO_2ca$;

5) $(C_6H_5NH)_2Ca + COCl_2 = (C_6H_5NH)_2CO + CaCl_2$;

6) $(C_6H_5NH)_2Ca + CS_2 = (C_6H_5NH)_2CS + CaS$.

Carbanilsaures Calcium.

Anstatt reines Calciumanilid mit Kohlendioxyd zu sättigen, stellt man das carbanilsaure Calcium zweckmässig direct dar, indem man genau wie bei der Darstellung des Anilides verfährt,

nur von Anfang an im Kohlendioxydstrome statt im Wasserstoffstrome auswäscht und trocknet. Das Product ist ein rein weisses, gegen Sauerstoff und Wasser beständiges Pulver, das von Säuren unter heftigem Aufbrausen glatt in Kohlendioxyd, Anilin- und Calciumsalz gespalten wird. Wenn schon dieses Verhalten als ein Beweis für die Constitution der Verbindung betrachtet werden kann, so wird dieser Beweis vollends durch ihr Verhalten beim Erhitzen erbracht. Eine wenn auch nur theilweise Umlagerung in amidobenzoësaures Calcium, die zu erwarten man geneigt sein könnte, erfolgt bei keiner Temperatur bis zur völligen Zersetzung hinauf. Dagegen wird die Verbindung zum grossen Theil in Calciumcarbonat und s-Diphenylharnstoff gespalten, wenn man sie trocken destillirt.

$$\begin{matrix} C_6H_5NHCO_2 \\ C_6H_5NHCO_2 \end{matrix}\Big>Ca = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\Big>CO + CO_3Ca.$$

Die trockne Destillation wurde mit Mengen von je 0,5 g in engen Reagensgläsern vorgenommen und lieferte ein in der Kälte krystallisirendes Destillat, dem durch Salzsäure geringe Mengen einer bei 143° schmelzenden Base entzogen wurden. Der Rest wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 237° erhalten, die sich in allen Reactionen mit dem aus Calciumanilid und Phosgen dargestellten *Diphenylharnstoff* identisch erwiesen.

0,1937 g gaben 22,1 ccm Stickgas bei 17° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$ = 210,6	Gefunden
N	13,24	13,41

d. Calcium und o-Toluidin.

o-Toluidin reagirt mit Calcium erst bei 240°, sonst aber in genau der gleichen Weise wie Anilin. Die Darstellung des Tolylamides geschah mit einem erheblichen Ueberschuss der Base in einem geräumigen Einschmelzrohre, in welchem der krystallinische Kuchen nach dem Oeffnen unter peinlichster

Fernhaltung der Luft direct zerkleinert, durch häufiges Extrahiren mit absolutem Aether völlig ausgewaschen und bei 110° getrocknet wurde. Das erhaltene *Calcium-o-tolylamid* ist ein dem Calciumanilid im Aussehen völlig gleichendes, weisses Pulver, das durch Luft sofort unter gleichen Erscheinungen wie jenes oxydirt und durch Wasser in o-Toluidin und Kalkhydrat gespalten wird. Die Analyse geschah in der gleichen Weise, wie beim Calciumanilid (vergl. S. 47).

I. 0,9010 g gaben 0,2031 CaO.

II. 0,3007 g absorbirten 0,0996 CO_2 und gaben dann 0,8326 CO_2 und 0,1818 H_2O.

III. 0,3501 g absorbirten 0,1148 CO_2 und gaben dann 33,9 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $(C_7H_8N)_2Ca$ = 250,3	Gefunden I.	II.	III.
Ca	15,86	16,10	—	—
C	66,62	—	66,48	—
H	6,38	—	6,70	—
N	11,14	—	—	11,19

Das Calcium-o-tolylamid absorbirt begierig zwei Moleküle Kohlendioxyd zu *o-tolylcarbaminsaurem Calcium*. Die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindung ergiebt sich aus den obigen analytischen Daten durch Rechnung, wie folgt:

I. 0,3007 g Tolylamid wogen nach dem Sättigen mit CO_2 0,4003 g (berechnet 0,4056 g).

II. 0,3007 + 0,0996 = 0,4003 g gaben 0,8326 CO_2 und 0,1818 H_2O.

III. 0,3501 + 0,1148 = 0,4649 g „ 33,9 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $(C_8H_8O_2N)_2Ca$ = 337,7	Gefunden II.	III.
C	56,45	56,71	—
H	4,73	5,03	—
N	8,25	—	8,43

Durch Säuren wird das Salz in Kohlendioxyd, o-Toluidin- und Calciumsalz, durch trockne Destillation ziemlich glatt in Calciumcarbonat und s-Di-o-tolylharnstoff gespalten. Letzterer

wurde aus dem krystallisirten Destillat nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 248° erhalten, die alle oben erwähnten Reactionen dieser Harnstoffreihe zeigten.

0,1865 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 20,5° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$ = 238,4	Gefunden
N	11,66	11,90

e. Calcium und p-Toluidin.

Die gleiche Versuchsreihe, mit p-Toluidin durchgeführt, lässt kaum Unterschiede zwischen beiden Toluidinen bemerken. Nur muss das p-Toluidin bis auf 260° erhitzt werden. Das reine *Calcium-p-tolylamid* gleicht völlig seinem Isomeren.

0,7341 g gaben 0,1600 CaO.

	Berechnet für $(C_7H_8N)_2Ca$ = 250,3	Gefunden
Ca	15,86	15,57

Kohlendioxyd wird zu *tolylcarbaminsaurem Calcium* addirt.

1,3612 g Tolylamid wogen nach dem Sättigen mit CO_2 1,8278 g (berechnet 1,8362 g).

Bei der trocknen Destillation lieferte die Verbindung ein krystallisirendes Destillat, das nach dem Auswaschen mit Salzsäure, Wasser und wenig kaltem Alkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in Form sehr feiner, seideglänzender und stark elektrischer Nädelchen vom Schmelzpunkt 260—262° erhalten wurde, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 257° schmolzen. Nach den Angaben der Literatur schmilzt der *s-Di-p-tolylharnstoff* bei 244—245°; 256°; 263°. Die Substanz gab alle Reactionen dieser Harnstoffreihe.

0,1738 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 19° und 774 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$ = 238,4	Gefunden
N	11,66	11,98

f. Calcium und Diphenylamin.

Calciumfeile reagirt mit Diphenylamin erst bei 355°, jedoch verhältnissmässig glatt unter Bildung von Calciumdiphenylamid und Wasserstoff, neben wenig Ammoniak. Zur Darstellung des Diphenylamides dient die beim Calciumanilid beschriebene Apparatur. Die Erhitzung des gegen Strahlung geschützten Reactionsgefässes geschieht in einem Luftbade. Der Druck im Innern muss auf 1000 mm Quecksilbersäule gehalten werden. Verwendet man auf einen Theil Metall 12 bis 15 Theile der Base (die Gleichung erfordert 8,5 Theile), so erhält man nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 360° einen weissen Kuchen, der auch beim Erkalten locker bleibt und sich mit einem spitzen Eisen gut zerkleinern lässt. Nach dem Auswaschen mit absolutem Aether und Trocknen bei 120° gewinnt man das *Calciumdiphenylamid* als ein rein weisses Pulver.

0,7093 g gaben 0,1376 CaO.

	Berechnet für $(C_{12}H_{10}N)_2Ca$ = 373,4	Gefunden
Ca	10,63	11,01

Ganz trockner Sauerstoff verändert die Substanz nur langsam, Spuren von Luft, die etwa in die Apparate dringen, färben grün. Ungetrocknete Luft schwärzt sogleich, ein nasser Luftstrom bringt Mengen von 1 g bis zur Rothglut, nasser Sauerstoff zu explosionsartiger Oxydation.

Wasser und verdünnte Säuren zersetzen in Folge der Unlöslichkeit des Diphenylamins grössere Mengen nur langsam und theilweise. Das regenerirte Diphenylamin ist anilinfrei, die Substanz also frei von Calciumanilid, dessen Auftreten man hätte erwarten können. Concentrirte Schwefelsäure löst sofort zu einer farblosen Lösung von Diphenylamin und Calciumsulfat. War die Verbindung jedoch vorher mit den geringsten Mengen Luft in Berührung gekommen, so löst sie sich mit tief indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Benzoylchlorid in berechneter Menge zu unter absolutem Aether befindlicher Substanz (3 g) gegossen, tritt sogleich in Reaction. Nach einer Stunde wurde der Aether verjagt, die Masse mit Wasser ausgeschüttelt, abgenutscht und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde sie in Nadeln erhalten, die in kaltem Aether und Alkohol schwer löslich waren und den Schmelzpunkt des *Diphenylbenzamides* = 177° zeigten.

0,4007 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}ON$ = 271,1	Gefunden
N	5,14	5,26

Phosgen in Dampfform ganz allmählich zu auf — 15° gehaltenem Calciumdiphenylamid geleitet, reagirt im selben Sinne wie mit Calciumanilid. Nach dem Verjagen des überschüssigen Phosgens wurde die Masse mit Wasser ausgekocht, abgenutscht, mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol *Tetraphenylharnstoff* in Nadeln vom Schmelzp. 183° erhalten.

0,1812 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{25}H_{20}ON_2$ = 361,5	Gefunden
N	7,71	7,50

Lässt man dagegen von Anfang an einen Ueberschuss des Phosgens auf das Calciumdiphenylamid einwirken, so verläuft die Reaction unter Bildung von Diphenylcarbaminchlorid in folgender Weise:

$$(C_6H_5)_2Nca + COCl_2 = (C_6H_5)_2NCOCl + caCl.$$

5 g Calciumdiphenylamid wurden mit einem erheblichen Ueberschusse einer 30-procentigen Lösung von Phosgen in Toluol übergossen. Nachdem die sich stark erwärmende Masse wieder erkaltet war, wurde das überschüssige Phosgen durch Kochen verjagt, der Rest mit Wasser geschüttelt, abgenutscht und im Filtrat die braune Toluollösung vom Wasser getrennt.

Nach dem Verjagen des Toluols blieb ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Aufnehmen in Ligroïn von zurückbleibenden schmierigen Nebenproducten getrennt und aus kaltem Alkohol krystallisirt, wurde das *Diphenylcarbaminchlorid* in Nadeln vom Schmelzp. 86° erhalten. Die Substanz stimmte bei der Vergleichung mit einem von Erdmann und Huth[28]) dargestellten Präparate in Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit überein.

I. 0,1702 g gaben 0,4212 CO_2 und 0,0725 H_2O.
II. 0,1600 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 22° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$ = 229,8	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67,86	67,49	—
H	4,35	4,73	—
N	6,06	—	6,04

Auf die Bestimmung des qualitativ nachgewiesenen Chlors wurde angesichts der völlig übereinstimmenden Eigenschaften und Analysendaten verzichtet, da die von dem Präparate übrig gebliebene Menge nicht mehr zur Chlorbestimmung ausreichte.

Kohlendioxyd reagirt mit Calciumdiphenylamid in der Kälte nur träge. 2,5 g hatten bei 20° nach zwei Stunden erst 10 pC. der theoretischen Menge absorbirt. Durch Erwärmen wird die Reaction jedoch sehr beschleunigt und kann bei 100° plötzlich so rapide gesteigert werden, dass durch die Reactionswärme völlige Zersetzung eintritt. Rasch und sicher zum Ziele führt vorsichtige Kohlendioxydzufuhr bei 80°.

0,2193 g wogen nach dem Sättigen mit CO_2 0,2688 g (berechnet 0,2706 g).

Das so erhaltene *diphenylcarbaminsaure Calcium* ist ein weisses Pulver, das von Säuren sofort in Kohlendioxyd, Diphenylamin und Kalksalz gespalten wird und bei der trocknen Destillation ein in der Kälte nicht krystallisirendes Destillat liefert, aus dessen in Salzsäure unlöslichem Antheile nur eine

---

[28]) Journ. f. prakt. Chem. 56, 6 (1897).

sehr geringe Menge *Tetraphenylharnstoff* vom Schmelzp. 183° erhalten werden konnte. Zur Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus. Es konnte aber auf die Analyse verzichtet werden, da dasselbe Product mit gleichen Eigenschaften bereits auf anderem Wege in besserer Ausbeute erhalten worden war. (Vergl. Seite 56.)

g. Calcium und einige andere Ammoniakderivate.

Wie Anilin, so lösen auch die beiden *Naphtylamine* bei 280° Calciumfeilspähne unter Entwickelung von Wasserstoff und etwas Ammoniak auf. In beiden Fällen erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem gelblichen, spröden Glase.

p-Anisidin reagirt beim Siedep. 240° in gleicher Weise; doch treten als Anzeichen durchgreifender Zersetzung fäcalartiger Geruch und schmutzig braune Farbe auf. Beim Zutritt der Luft wird das Product dunkelblau.

Benzidin wird selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Calciumfeile auf 420° nicht angegriffen.

Aethylanilin reagirt bei 290° augenscheinlich im selben Sinne wie Anilin. Im mit Wasserstoff gefüllten Einschmelzrohre eine Stunde lang auf diese Temperatur mit überschüssiger Base erhitzt, war das Metall völlig in einen krystallinischen, braunen Kuchen verwandelt, während beim Oeffnen ein starker Wasserstoffüberdruck entwich. Durch Extraction mit absolutem Aether unter Luftabschluss wurde ein braunes, luftempfindliches Pulver erhalten, offenbar stark verunreinigtes Calciumäthylphenylamid.

Acetamid löst bei 100°, heftig bei 140°, Calciumfeilspähne unter Wasserstoffentwickelung zu farbloser Lösung. Die gallertige Beschaffenheit der entstehenden Calciumverbindung liess ihre Abscheidung in reinem Zustande nicht gelingen.

Acetanilid löst bei 200° das Metall zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit auf, während ausser Wasserstoff am absteigenden Kühler ein flüssiges Destillat übergeht, das im Wesentlichen aus Anilin besteht, daneben jedoch mit alka-

lischer Silberlösung eine sehr deutliche Aldehydreaction giebt. Bei der fractionirten Destillation ging ein geringer Theil des Ganzen bis 65° über. Dieser gab wieder die Aldehydreaction, hatte aber im übrigen ausgesprochenen Acetongeruch und erwies sich durch das bei 93° schmelzende, mit p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung als krystallinischer Niederschlag gefällte und aus Ligroïn umkrystallisirte Hydrazon in der That als eine im wesentlichen aus Aceton bestehende Fraction. Dieses in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Aceton-p-bromphenylhydrazon wurde schon von Neufeld als ein zum Nachweis des Acetons geeignetes Acetonderivat angegeben[29]). Der Nachweis des Acetaldehydes gelang nicht in gleich befriedigender Weise, zumal Acetaldehyd bekanntlich sehr leicht mit Anilin in Reaction tritt, indem unter Wasseraustritt Mono- und Diamine, sogenannte Schiff'sche Basen[30]), oder in Gegenwart von Condensationsmitteln aus zwei Mol. Acetaldehyd und einem Mol. Anilin unter Wasser- und Wasserstoffaustritt Chinaldin entstehen[31]). Concentrirte Bisulfitlösung nahm aus dem ursprünglichen Destillat sowohl das Aceton als den Aldehyd auf und gab sie mit Salzsäure wieder ab. Obwohl wegen der sehr geringen Menge des Aldehydes ein genauerer Nachweis nicht zu führen war, darf man wohl mit Sicherheit annehmen, dass es sich um Acetaldehyd handelt, und dass Acetanilid demnach bei 200° durch nascirenden Wasserstoff eine Spaltung in Anilin und Acetaldehyd erfahren kann:

$$CH_3CONHC_6H_5 + 2H = CH_3COH + NH_2C_6H_5.$$

Dabei tritt jedenfalls der grösste Theil des Aldehydes bei der hohen Temperatur sofort weiter in Reaction, während das Anilin in erheblicher Menge unzersetzt abdestillirt. Dass sich in der Reactionsmasse in der That verwickeltere Prozesse ab-

---

[29]) Diese Annalen **248**, 95 (1888).

[30]) Schiff, diese Annalen, Suppl. **3**, 344 (1864).

[31]) Doebner und v. Miller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2464 (1883).

spielen, zeigt sich ausser an dem Auftreten von Aceton an dem Verhalten des zurückbleibenden Kuchens, der beim Auslaugen mit Aether schmutzige Producte von sehr wechelndem Calciumgehalt lieferte.

III. Calcium und Phenylhydrazin.

Wegen der Schwerzugänglichkeit und schwierigen Handhabung des reinen wasserfreien Hydrazins wurde von einem Studium seiner Reaction mit Calcium abgesehen und statt dessen die Reaction des Phenylhydrazins untersucht.

Phenylhydrazin reagirt langsam bei 100°, sehr lebhaft bei 140—160° mit Calciumfeile, indem das Metall unter gleichzeitiger Entwickelung grosser Mengen von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak und Bildung von Benzol und Anilin in ein weisses, in der Base unlösliches Pulver verwandelt wird. Die Reaction lässt man am besten in dem bei der Darstellung des Calciumanilides beschriebenen Apparate vor sich gehen, jedoch erübrigt sich ein Ueberdruck im Inneren. Der bei Anwendung von einem Theil Metall auf 15 Theile der Base erhaltene weisse, lockere Kuchen lässt sich in dem ebenda beschriebenen Filtrirapparate im Wasserstoffgase mit absolutem Aether auswaschen und stellt dann nach dem Trocknen bei 100° ein rein weisses Pulver dar, dessen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff die aller oben beschriebenen Stoffe noch bei weitem übertrifft. Selbst mit Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff bringt die Substanz unter blendender Feuererscheinung zu explosionsartiger Zersetzung. Schon Mengen von 0,01 g erhitzen sich, an die Luft gebracht, so stark, dass Rauchwölkchen auftreten, grössere Mengen bis zur Rothglut. Jedoch tritt nie Schwärzung ein; nur Spuren von Luft, die etwa in die Apparate eindringen, pflegen roth zu färben.

Es liess sich erwarten, dass die Verbindung ein Calciumphenylhydrazid wäre, wie ein entsprechendes mit Natrium unter gleichen Bedingungen von Michaelis[32]) erhalten wurde. Dem

[32]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2448 (1886).

widerspricht jedoch die Analyse, denn während ein Calciumphenylhydrazid, $C_6H_5N_2H_2ca$, 15,74 pC. Ca verlangt, gaben Producte verschiedener Darstellungsprozesse nur 11,80 pC. bezw. 12,05 pC. Ca, was als Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Einheitlichkeit der Substanz gelten kann. (Eine Verbindung $C_{18}H_{18}N_4Ca$ würde 12,11 pC. Ca enthalten.)

Kohlendioxyd wird von der Verbindung so heftig absorbirt, dass schon Mengen von 0,5 g sich bis zur völligen Zersetzung erhitzen.

0,1570 g wurden in einer Wasserstoffatmosphäre auf — 15° gekühlt und ganz allmählich ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd hinzugelassen. Der Gewichtszuwachs der Substanz betrug 0,0414 g, d. i. genau die dem stöchiometrischen Verhältniss 1 Ca : 2 CO_2 entsprechende Menge (den Calciumgehalt der Substanz zu 12 pC. gesetzt). Das rein weisse Additionsproduct zersetzte sich beim Kochen mit Wasser, entwickelte mit verdünnten Säuren heftig Kohlendioxyd und färbte sich an der Luft nach wenigen Tagen braun. Leider gelang es nicht ein zweites Mal, bis zu einem so reinen analysirbaren Producte vorzudringen, so dass zu den Elementaranalysen durch beginnende Zersetzung verunreinigte Substanzmengen verwandt werden mussten. Die in Folge dessen erheblich schwankenden Analysenwerthe machen die Formel

$$C_{18}H_{18}N_4Ca = (C_6H_5)_3N_4H_3Ca(?)$$

für das erste Reactionsproduct wahrscheinlich. Damit steht, wie oben angegeben, der genau bestimmte Calciumgehalt in Einklang.

Die trocкne Destillation des mit Kohlendioxyd gesättigten Productes ermöglichte keinen Schluss auf die Constitution der Verbindung, da sie nicht so glatt und charakteristisch wie bei den carbaminsauren Calciumsalzen verläuft. Auch die Spaltung durch Wasser führte vorläufig nicht zum Ziele, da sich in dem abgeschiedenen Oele nur Phenylhydrazin nachweisen liess.

Doch soll die Untersuchung dieses interessanten und so überaus reactionsfähigen Stoffes fortgeführt werden.

E. Calcium und Schwefel.

Nach Moissan[33]) vereinigt sich Calcium mit Schwefel oberhalb 400° zu Sulfid. Die Bildung von Polysulfiden ist dabei nicht beobachtet worden. Sehr bemerkenswerth ist die Angabe desselben Forschers, nach welcher Calciumhydrür bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung

$$CaH_2 + 2SO_2 = CaS_2O_4 + H_2$$

mit Schwefeldioxyd glatt Calciumhydrosulfit liefern soll[34]). Eine Nachprüfung dieses Versuches ergab jedoch ein völliges Ausbleiben der angegebenen Reaction. Zunächst wurde die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Calciumhydrür bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen untersucht. Der einer Bombe mit flüssigem Schwefeldioxyd entnommene Gasstrom passirte bei einigen Versuchen eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, beim anderen ein Rohr mit Phosphorpentoxyd, und strich dann über das feinpulverige Hydrür (etwa 1 g), das sich in einem U-förmigen, beiderseits mit Hähnen versehenen Glasrohre befand. Die Versuche, welche sowohl mit beiden Sorten technischen Hydrürs als auch mit nach Moissan selbst dargestelltem reinem Hydrür angestellt wurden, lieferten bei Temperaturen von — 20° bis + 250° und vier- bis sechsstündiger Dauer in allen Fällen dasselbe negative Resultat. Das Gewicht des mit Hydrür beschickten Rohres nahm in gleichen Zeitabständen um gleiche, sehr geringe und von der Temperatur ganz unabhängige Werthe zu, die bei Einschaltung der Waschflasche mit Schwefelsäure und sechsstündiger Versuchsdauer etwa 1 pC. der angewandten Substanz erreichten. Dieser Gewichtszuwachs rührt offenbar von Spuren von Wasserdampf her, die zur Bildung von Calcium-

---

[33]) Ann. chim. phys. **18**, 289 (1899).

[34]) Compt. rend. **135**, 653 (1902); Ann. chim. phys. **6**, 312 (1905).

sulfit Anlass geben. Die im Aussehen völlig unveränderte Substanz reagirte nach beendetem Versuche stets aufs Heftigste mit ausgekochtem Wasser; die mit Essigsäure angesäuerte Lösung war jedoch nicht im Stande, auch nur die geringste Menge Indigosulfosäure in ausgekochter Lösung zu entfärben, während mit einer Spur Natriumhydrosulfit sofort Entfärbung unter gleichen Umständen eintrat. Sodann wurde der mögliche Einfluss erhöhten Druckes untersucht, indem flüssiges Schwefeldioxyd mit Hydrür im Einschmelzrohre mehrere Stunden auf 130° erhitzt wurde. Auch hier erwies sich das Hydrür nach dem Versuch als unverändert und ohne jede Reductionskraft gegenüber Indigosulfosäure.

Wodurch dieser Irrtum in Moissan's Veröffentlichungen veranlasst wurde, lässt sich zunächst nur vermuthen. Auffallend ist jedenfalls, dass die Bildung der Hydrosulfite aller Alkalimetalle in aller Breite mit ausführlichen qualitativen und quantitativen Belegen beschrieben[35]), die des Calciumhydrosulfits jedoch in einer kurzen Notiz folgenden Wortlautes abgehandelt wird:

„La réaction est identique avec l'hydrure de calcium; mais, pour qu'elle soit complète, il est indispensable de faire agir l'anhydride sulfureux d'abord très lentement sous pression réduite, puis finalement d'augmenter la pression jusqu' à dépasser de 200 mm environ la pression atmosphérique. L'hydrosulfite de calcium est soluble dans l'eau et possède toutes les propriétés réductrices des hydrosulfites“[36]).

Genauere Angaben sind nicht veröffentlicht worden, insbesondere fehlen jede analytischen Belege. Augenscheinlich hat man die Reaction einfach als Analogie zu der der Alkalimetallhydrüre aufgefasst. Vielleicht hafteten dem Calcium noch Natriumreste von der Darstellung her an, die dann zu diesem Trugschluss Veranlassung gaben.

[35]) Compt. rend. **135**, 647 (1902); **136**, 723 (1903); Ann. chim. phys. **6**, 305 (1905).

[36]) Compt. rend. **135**, 635 (1902); Ann. chim. phys. **6**, 312 (1905).

F. Calcium und Kohlenstoff.

I. Allgemeines.

Nach Moissan[37]) bilden verschiedene Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Aethylen, Acetylen, gerade so wie elementarer Kohlenstoff, mit Calcium bei Rothglut stets dasselbe Carbid C_2Ca. Das einfach substituirte Calciumacetylen entsteht nach Moissan[38]) aus Acetylen und Calciumhydrür im Sinne der Gleichung

$$CaH_2 + 2C_2H_2 = (C_2H)_2Ca + 2H_2.$$

Die betreffende kurze Bemerkung nach eingehender Beschreibung der Reaction der Alkalimetallhydrüre[39]) lautet:

„L'hydrure de calcium, chauffé 5 heures à la température de 100° dans une atmosphère de gaz acétylène, nous a fourni de même un dégagement d'hydrogène pur et nous avons pu constater la formation d'un acétylure acétylénique de calcium qui, par dissociation, nous a donné du carbure de calcium."

Auch diese Angabe konnte nicht bestätigt werden; vielmehr wurde technisches Hydrür bei Atmosphärendruck auch von Acetylen bis zu 250° nicht angegriffen. Die Substanz wurde nach dem Versuche mit Wasser zersetzt und lieferte dabei ein Wasserstoffgas, welches sich frei von Acetylen erwies. Mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung, die durch Hydroxylaminchlorhydrat entfärbt worden war, entstand keine Spur des charakteristischen purpurrothen Niederschlages von Kupferacetylür. Dasselbe negative Resultat ergaben Versuche mit Kohlendioxyd, das nach Moissan mit Hydrür nach der Gleichung

$$CaH_2 + 2CO_2 = (HCO_2)_2Ca$$

Formiat bilden soll. Diese Reaction ist ebenfalls für die

---

37) Compt. rend. **127**, 584 (1898).

38) Compt. rend. **136**, 1522 (1903).

39) Compt. rend. **136**, 587, 1522 (1903); Ann. chim. phys. **6**, 323 (1905).

Alkalimetalle sorgfältig durchgearbeitet[40]), für das Calcium ist sie in der Zeitschriftenliteratur gar nicht, sondern nur im Traité de Chimie minérale erwähnt mit den Worten:

„Avec l'anhydride carbonique, il (CaH_2) donne un formiate.“[41])

Die Nachprüfung geschah in gleicher Weise wie beim Schwefeldioxyd beschrieben und ergab, dass Calciumhydrür bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° im Kohlendioxydstrome unter Atmosphärendruck weder um mehr als minimale Beträge an Gewicht zunimmt, noch in seinen Eigenschaften verändert wird. Nach allen Versuchen mit Calciumhydrür wurde die hohe Reactionsfähigkeit des unverändert gebliebenen Productes gegen Wasser festgestellt.

Um zu erproben, ob gewisse Kohlenwasserstoffcomplexe saurer Natur vielleicht vom Calcium substituirt werden, wie dies ja beim Kalium[42]) wiederholt beobachtet worden ist, wurden *Benzol*, *Naphtalin*, *Triphenylmethan*, *Acenaphten* und *Fluoren* je zwei Stunden mit Calciumfeile im Rohre auf 400° erhitzt. Nur das Fluoren zeigte sich verändert und unter Wasserstoffentwickelung in eine schwarze Masse verwandelt.

Absoluter, zweimal über Phosphorpentoxyd destillirter *Essigester* wirkt erst bei 300° langsam auf Calciumfeile ein, der Zusatz einer Spur Alkohol genügt jedoch, um die Reaction bereits bei 150° eintreten zu lassen. Wenn sich das Calcium so weit dem Natrium[43]) analog zu verhalten scheint, so weicht doch die Zusammensetzung des festen Reactionsproductes, die

---

[40]) Compt. rend. **134**, 261 (1902); **136**, 587, 723 (1903); **140**, 1209 (1905).

[41]) Traité de Chimie minérale III, 514 (1904).

[42]) Berthelot, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 720; Bull. Soc. Chim. **7**, 226 (1867); Compt. rend. **63**, 1836 (1867); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 68 (1901).

[43]) Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 305 (1870); Oppenheim u. Precht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 319 (1876); Wislicenus, diese Annalen **186**, 175 (1877).

noch nicht eingehend untersucht wurde, jedenfalls stark von der eines Calciumacetessigesters, als auch von der eines Calciumessigesters ab.

II. Calcium und Acetessigester.

Dem Acetessigester gegenüber verhält sich Calcium gerade so wie Natrium, das sich unter Wasserstoffentwickelung zu Natracetessigester löst[44]). Calciumfeile reagirt mit dem Ester von 100° an, lebhaft bei 160°; doch setzt die Reaction plötzlich so stürmisch ein, dass regelmässig secundäre Zersetzungen eintreten, wie die dunkle Färbung der Masse und das Auftreten von Essigestergeruch erkennen lassen. Diese Zersetzung lässt sich jedoch durch Verdünnungsmittel so weit hintanhalten, dass ein reiner Calciumacetessigester aus der Lösung gewonnen werden kann. Als vortheilhafteste Darstellungsmethode dieser Verbindung ist die folgende ausprobirt worden:

Gleiche Gewichtstheile Acetessigester und Naphtalin werden gemischt, auf 150° erhitzt und in die Lösung eine nicht zu grosse Menge Calciumfeile (0,5—1 g) eingetragen. Ist das Metall nach einiger Zeit in Lösung gegangen, so erniedrigt man die Temperatur auf 100—120° und setzt ohne äussere Wärmezufuhr so lange portionsweise Calciumfeile hinzu, bis ein Ueberschuss davon ungelöst bleibt. Das Metall tritt bei jedesmaligem Zusatz sofort unter Wärmeentwickelung in Reaction. Es muss möglichst rasch und bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden. Schliesslich lässt man rasch erkalten, bringt das auskrystallisirte Naphtalin durch eine eben hinreichende Menge Ligroïn in Lösung und filtrirt von unangegriffenem Metall und ein wenig festen Nebenproducten ab. Aus dem gelblich gefärbten Filtrat fällt die Calciumverbindung durch weiteren Zusatz einer *grossen* Menge Ligroïn (mindestens des 20-fachen Volumens) fast vollständig in gelben Flocken aus. Nach vollständigem Absitzenlassen decantirt man, saugt

44) Wislicenus, diese Annalen **186**, 175 (1877).

ab, wäscht mit leicht siedendem Ligroïn aus und trocknet. Die hellgelbe, pulverige Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol rein erhalten. Ein durch zu langsames Arbeiten oder zu hohe Erhitzung der Reactionsmasse stark verunreinigtes Product lässt sich nicht mehr umkrystallisiren.

Der so dargestellte *Calciumacetessigester* ist ein mikrokrystallinisches, schneeweisses Pulver, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Pyridin, heissem Benzol und Naphtalin, schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Bei raschem Erhitzen schmilzt er bei 215—220° unter Zersetzung, bei langsamem beginnt die Zersetzung unter Gelbfärbung bei 180°, ohne dass die Verbindung bei höherer Temperatur schmilzt.

I. 0,1578 g gaben 0,0302 CaO.

II. 0,1740 g „ 0,3068 CO_2 und 0,0985 H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca$ = 295,9	Gefunden I.	Gefunden II.
Ca	13,42	13,67	—
C	48,32	—	48,09
H	6,04	—	6,29

Auch *Aethylacetessigester* reagirt mit Calciumfeile bei 170° unter Wasserstoffentwickelung, doch treten auch bei Verdünnung mit Naphtalin störende Nebenreactionen auf. Die entstehenden Calciumverbindungen scheiden sich theils in Pulverform aus, zum grösseren Theile finden sie sich in der Flüssigkeit gelöst. Durch Ligroïn fallen schmutzige Flocken von wesentlich höherem Calciumgehalt, als die Formel eines Calciumäthylacetessigesters erfordert. Ihre Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln liess eine Reinigung durch Krystallisation nicht gelingen.

III. Calcium und Malonsäureester.

Malonsäureester löst bei 160—180° Calciumfeile unter Wasserstoffentwickelung zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten kann man die Calciumver-

bindung durch einen grossen Ueberschuss an Ligroïn in Form gelber Flocken ausfällen, die abgesaugt und getrocknet ein gelbes Pulver darstellen, das in Wasser, Aether und Ligroïn unlöslich, in allen anderen daraufhin untersuchten Lösungsmitteln wie Aethyl-, Amylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin so leicht löslich ist, das es auf keine Weise umkrystallisirt werden konnte. Der Calciumgehalt des Rohproductes wurde zu 13,8 pC. gefunden, Calciummalonsäureester verlangt 11,17 pC. Ca.

Berichtigung zu der Arbeit: „Ueber das Hydantoïn und Isomerien bei den Methylhydantoïnen";

von *C. Harries.*

(Eingelaufen am 2. April 1908.)

In der oben genannten Abhandlung[1]), deren experimenteller Theil von meinem Mitarbeiter Maurus Weiss ausgeführt wurde, finden sich einige irrthümliche Angaben.

Bei der Behandlung von Hydantoïn mit alkoholischem Kali und Jodmethyl hatten Franchimont und Klobbie[2]) ein ε-Methylhydantoïn erhalten, welches bei 184° schmilzt. Maurus Weiss erhielt bei der Wiederholung dieses Experimentes das gleiche Resultat. Als er aber das Silbersalz des Hydantoïns mit Jodmethyl im Einschlussrohre auf 115—120° erhitzte, beobachtete er, dass das so gewonnene ε-Methylhydantoïn zwar sehr ähnliche Eigenschaften, wie das erstere, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 171°, aufwies. Er glaubte deshalb, dieses neue Product als ein Stereoisomeres des von Franchimont erhaltenen ε-Methylhydantoïns ansprechen zu sollen und nannte es Iso-ε-methylhydantoïn. Beim Nitriren lieferten nämlich beide dasselbe β-Nitro-ε-methylhydantoïn. Nun ist aber angegeben worden, dass eine Depression des Schmelz-

---

[1]) Diese Annalen **327**, 355 (1903).

[2]) Rec. trav. chim. **8**, 289.

punktes im Gemenge der beiden Isomeren nicht zu constatiren war, vielmehr zeigte dieses genau das arithmetische Mittel der beiden Schmelzpunkte.

Diese Angabe ist mir später aufgefallen. Meines Wissens tritt nämlich bei Gemischen von Stereoisomeren, die nicht optische Antipoden von einander sind, stets eine erhebliche Depression bei der Schmelzpunktsbestimmung ein und danach erschien die Stereoisomerie der beiden *s*-Methylhydantoïne unsicher. Ich hatte schon lange die Absicht, die Arbeit nachzuprüfen, als ich vor einiger Zeit ein Schreiben des Herrn Franchimont erhielt, in dem er mich um nähere Mittheilungen über die Darstellung des Iso-*s*-methylhydantoïns ersuchte, da es ihm nicht geglückt sei, dasselbe wiederzuerhalten. Hierdurch wurde ich veranlasst, die Nachprüfung sofort selbst in die Hand zu nehmen. Dabei hat sich in der That gezeigt, dass das Iso-*s*-methylhydantoïn kein selbstständiges Individuum ist, sondern *s*-Methylhydantoïn vom Schmelzp. 184°, dessen Schmelzpunkt durch Beimengung von einem anderen Isomeren herabgedrückt ist.

Ich verfuhr ganz nach den Angaben von M. Weiss. Das Rohproduct wurde aus Aceton umkrystallisirt, wobei ein Theil ungelöst blieb. Diese Substanz erwies sich nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung als Hydantoïn. Der aus dem Aceton später krystallisirende Körper schmilzt glatt bei 147°. Durch Sublimation auf dem Sandbade nach der Methode von Weiss wird eine schöne weisse Krystallmasse erhalten, die manchmal in der That bei 168—172° schmilzt, häufig aber einen niedrigeren oder einen höheren, niemals aber einen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Krystallisirt man die sublimirten Antheile aus heissem Essigester oder Aceton nochmals um, so steigt der Schmelzpunkt langsam auf 184°. Durch Eindampfen der Mutterlauge konnte dann wieder eine Substanz vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten werden.

Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_4H_6N_2O_2$	I.	II.
C	42,10	41,05	41,08
H	5,26	5,18	5,25

Aus diesen geht hervor, dass hier noch kein ganz reines Product vorliegt. Es ist aber nicht gelungen, dasselbe durch fractionirte Krystallisation von seinen Beimengungen zu trennen. Es wurde daher versucht, eine Trennung mit Hülfe des Silbersalzes zu bewerkstelligen. Wird der Körper vom Schmelzpunkt 146—147° in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich ein Silbersalz ab, welches sich als Hydantoïnsilber identificiren liess. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff konnte daraus Hydantoïn vom Schmelzp. 216° isolirt werden. In der Mutterlauge von dem Hydantoïnsilbersalz fand sich ein Product, welches wiederum ein Gemenge des ε-Methylhydantoïns mit einem Isomeren darstellt, denn der Schmelzpunkt lag ungenau bei 147—156°. Durch mehrfaches Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis gegen 178°, ein niedriger schmelzender Antheil verblieb in der Mutterlauge.

Es soll nach diesen Resultaten nicht bestritten werden, dass überhaupt keine stereoisomere Form des ε-Methylhydantoïns existirt, es ist dies sogar wahrscheinlich. Sicher ist aber festgestellt, dass das von Weiss beschriebene Product vom Schmelzpunkt 172° noch ein Gemisch ist. Die von Weiss ermittelten experimentellen Bedingungen dürften nicht genügen, um das Iso-ε-methylhydantoïn rein zu erhalten, da es hierbei nur in sehr geringer Menge gewonnen werden kann.

Herr Franchimont hatte die Freundlichkeit, mich noch auf eine andere Ungenauigkeit der genannten Arbeit aufmerksam zu machen.

Nach M. Weiss soll nämlich Hydantoïnsäureester mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohre fünf Stunden auf 100° erhitzt Aminoacetamid liefern.

Bei der Wiederholung dieser Reaction konnte dieser Befund nun in keinem Falle bestätigt werden, es entstand viel-

mehr immer ein fester Körper, dessen Schmelzpunkt nach allerdings umständlicher Reinigung auf 216° stieg. Hierdurch und durch die Elementaranalyse wurde bestätigt, dass nichts anderes als Hydantoïn vorlag.

5 g Hydantoïnester wurden mit 75 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak vier bis fünf Stunden auf 100° im Einschmelzrohre erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Aus der dunkelrothen Lösung hatte sich eine geringe Menge eines grauen Pulvers abgesetzt, welches bis auf 280° im Capillarrohre erhitzt noch keine Veränderung anzeigte. Die Lösung wurde im Vacuum eingedampft und der zurückbleibende gelbe Syrup mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich rosagefärbte, warzenförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt sich durch mehrfaches Umkrystallisiren bis auf 216° steigern liess. Die Ausbeute betrug 3 g.

	Berechnet für $C_3H_4O_2N_2$	Gefunden
C	36,00	36,50
H	4,00	4,27
N	28,00	28,02

Wie M. Weiss zu einem Product von der Zusammensetzung des Glycocollamides bei dieser Reaction gelangen konnte, ist unaufgeklärt geblieben.

Herrn Dr. P. Temme, der mich bei dieser Nachprüfung unterstützt hat, danke ich bestens.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Ueber die Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure;

von *Richard Anschütz* und *Paul Walter*.

(Eingelaufen am 1. April 1908.)

In einer Abhandlung[1]) „Ueber Ester- und Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure" wurde unlängst unter Anderem gezeigt, dass bei der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid sich das *„Amidyl"* mit *dem* Carbonyl verbindet, das in der freien Phenylbernsteinsäure dem schwächeren Carboxyl angehört.

Mein befreundeter College Bredt machte mich dann brieflich darauf aufmerksam, dass er das Problem der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid bereits von seinem Schüler Gustav Lüttgen habe behandeln lassen, der seine Beobachtungen allerdings nur in seiner von mir übersehenen Inaugural-Dissertation: „Ueber die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureäthylester und über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanmalonsäureester", Bonn 1899, mitgetheilt hatte. Lüttgen war zu dem umgekehrten Ergebniss gekommen, wie wir.

[1]) Diese Annalen **354**, 117 (1907).



Lüttgen hatte durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzalmalonsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur das Monokaliumsalz des α-carboxylirten Phenylsuccinamidsäureäthylesters und daraus durch Abspaltung von Kohlensäure den bei 167° schmelzenden Phenylsuccinamidsäureäthylester selbst erhalten, dessen Constitution durch diese Bildungsweise bestimmt war:

$$C_6H_5CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{ll} C_6H_5CH & -\!\!-\!\!-\; CHCO_2K \\ \quad | & \qquad | \\ \quad CONH_2 & \qquad CO_2C_2H_5 \end{array}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{ll} C_6H_5CH & -\!\!-\!\!-\; CH_2 \\ \quad | & \qquad | \\ \quad CONH_2 & \qquad CO_2C_2H_5 \end{array} \qquad \text{Schmelzp. } 167^\circ.$$

Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid erhielt Lüttgen mit Ammoniak eine Amidsäure, deren Silbersalz (6 g) mit Jodäthyl behandelt *in sehr geringer* Menge (0,1 g) denselben bei 167° schmelzenden Ester ergab. Lüttgen nahm an, dass dieser Ester trotz seiner geringen Menge dem Hauptproducte der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäure entspräche. Daraus zog er den Schluss, dass bei der Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernsteinsäureanhydrid die Vereinigung der Amidgruppe mit dem Carbonyl erfolge, das mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, an dem auch das Phenyl steht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO \\ \quad | \\ \quad CH_2CO \end{array}\!\!>O \quad \xrightarrow{NH_3} \quad \begin{array}{l} C_6H_5CH.CONH_2 \\ \quad | \\ \quad CH_2.CO_2H \end{array}.$$

Nach Kenntniss unserer Abhandlung sprach mir Bredt seine Ansicht dahin aus: „Immerhin wäre es möglich, dass bei der Umsetzung des Phenylbernsteinsäureanhydrides mit Ammoniak die beiden Amidsäuren neben einander entständen und zwar die β-Amid-α-säure in Hauptmenge und die α-Amid-β-säure als Nebenproduct, das würde den Beobachtungen entsprechen, die ich bei der Umsetzung des Kamphersäureanhydrides mit Ammoniak in indifferenten Lösungsmitteln gemacht habe. Demzufolge würde der feste Phenylsuccinaminsäureäthyl-

ester vom Schmelzp. 167°, den Lüttgen in sehr geringer Ausbeute erhalten hat, nur ein Nebenproduct sein, welches voraussichtlich überhaupt nicht entstanden wäre, wenn Lüttgen von der umkrystallisirten Amidsäure vom Schmelzp. 145°, resp. deren Ammoniaksalz und nicht von dem Rohproducte der aus dem Aldehyd erhaltenen Ammoniaksalze ausgegangen wäre. Dafür spricht auch die Schwerlöslichkeit in Aether, welche dem Verhalten des entsprechenden Phenylbernstein-α-amid-β-methylesters vom Schmelzp. 145° analog ist."

Bei der Bedeutung, die die Erkenntniss der Anlagerung von Ammoniak an die Anhydride unsymmetrisch gebauter Dicarbonsäuren beanspruchen darf, habe ich mit Herrn Dr. Paul Walter unsere früheren Versuche und die von Herrn Lüttgen wiederholt. Die Schwierigkeit, die Herr Lüttgen bei der Darstellung des *Aethyl*esters der Phenylsuccinaminsäure entgegentrat, fällt bei dem von uns gewählten *Methyl*ester weg, da beide Isomere sehr leicht krystallisiren.

Zunächst bereiteten wir nach der Vorschrift von Bredt und Kallen[*]) den Phenylcyanpropionsäureäthylester. 5 g dieses Esters in 15 g concentrirter Schwefelsäure zwölf Stunden sich selbst überlassen, gingen glatt in den entsprechenden Amidsäureäthylester über, den Lüttgen auf dem oben beschriebenen Wege erhalten hatte. Den Schmelzpunkt des mit Eis abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Esters fanden wir bei 173°, also 6° höher wie Lüttgen.

Der Phenylbernstein-α-amid-β-säureäthylester,

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.CH & \!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\;CH_2 \\ \quad\;\;| & \quad\;| \\ \quad CONH_2 & CO_2C_2H_5 \end{array}$$

ist in der Kälte sowohl in Aether als in Alkohol schwer löslich.

I. 0,2746 g gaben 0,6586 CO_2 und 0,1716 H_2O.

II. 0,2128 g " 11,7 ccm Stickgas bei 9° und 760 mm Druck.

---

*) Diese Annalen **293**, 345 (1896).

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,12	65,41	—
H	6,83	6,99	—
N	6,35	—	6,65
O	21,70	—	—

Behandelt man phenylsuccinamidsaures Silber, aus dem durch unmittelbare Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernsteinsäureanhydrid entstehenden Ammoniumsalz durch Silbernitrat gefällt, mit Jodäthyl im Ueberschusse bei 50—60°, so geht die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction leicht zu Ende. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodäthyls erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit warmem Aether oder Alkohol ein schwach gefärbtes Oel, das nach mehreren Tagen von selbst erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol fällt zuerst eine kleine Menge des schwer löslichen, nach noch zweimaligem Umkrystallisiren bei 173° schmelzenden Phenylbernstein-α-amid-β-säureäthylesters. Aber es ist ersichtlich, dass das ein Nebenproduct ist. Das Hauptproduct, das in den Mutterlaugen dieses Esters zurückbleibt, hat die grösste Neigung, sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ölförmig abzuscheiden und dann allmählich strahligkrystallinisch zu erstarren. Allein durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol gelingt es, den bei 148° bis 150° schmelzenden isomeren Aethylester — das Hauptproduct — herauszuarbeiten, das bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0,1375 g gaben 0,3278 CO_2 und 0,0866 H_2O.
II. 0,2229 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 10° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,12	65,02	—
H	6,83	7,05	—
N	6,35	—	6,54
O	21,70	—	—

Der bei 148—150° schmelzende Phenylbernstein-β-amidsäure-α-äthylester ist in kaltem Alkohol leicht löslich. Eine quantitative Trennung von dem isomeren Aethylester ist schwierig und wurde nicht durchgeführt, da sich die beiden Methylester fast quantitativ von einander trennen lassen.

Nachdem der Versuch von Lüttgen ergänzt war, musste derselbe Versuch mit der aus dem Silbersalz der durch Ammoniakanlagerung an die Phenylbernsteinsäure erhaltenen Amidsäure und Jodmethyl wiederholt werden. Bei der Schwerlöslichkeit des Phenylsuccin-α-amid-β-säuremethylesters war zu erwarten, dass er beim Ausziehen der durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl entstandenen Reactionsmasse von dem Jodsilber zurückgehalten wird. Das ist in der That der Fall. Aus 12 g Silbersalz gelang es, durch mehrfaches Auskochen des Jodsilbers mit Methylalkohol 0,4 g des bei 145° schmelzenden Phenylbernstein-α-amidsäure-β-methylesters zu gewinnen, dessen Bildung bei dieser Reaction uns früher entgangen war. Die Schuld daran trägt mit die sehr geringe Löslichkeit dieses Esters in Aether, in dem sich der hauptsächlich entstehende, bei 119° schmelzende Phenylbernstein-β-amidsäure-α-methylester leicht löst, so dass sich die beiden Isomeren fast quantitativ trennen lassen.

Wie so oft in ähnlichen Fällen erleichtert die hervorragende Krystallisationsfähigkeit der Methylester der beiden isomeren Phenylbernsteinamidsäuren im Vergleiche zu den Aethylestern die Arbeit sehr wesentlich.

Berechnet man aus den 0,4 g Phenylbernstein-α-amidsäure-β-methylester die Menge der bei der Anlagerung von Ammoniak neben der Phenylbernstein-β-amid-α-säure entstandenen isomeren Säure, so erhält man etwa 5 pC.

Die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung kleiner Mengen der isomeren Säure bei der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid habe ich übrigens schon bei der

Abfassung meiner ersten Abhandlung in Betracht gezogen: „Die Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernsteinsäureanhydrid erfolgt demnach so, dass das Amidyl wesentlich an das Carbonyl tritt, das dem schwächeren Carboxyl der Phenylbernsteinsäure angehört."[3])

[3]) Diese Annalen **254**, 133.

Ueber die Phosphide des Titans und Zirkons;

von *Julius Gewecke.*

(Eingelaufen am 1. April 1908.)

Der Phosphor bildet mit fast allen Metallen und vielen Metalloïden wohldefinirte Verbindungen, zu deren Darstellung verschiedene Methoden in Gebrauch sind. Die directe Vereinigung von rothem oder weissem Phosphor mit Metallen lässt sich nur in wenigen Fällen anwenden, da meistens unreine Producte entstehen. Dagegen erhält man durch Einwirkung von Phosphor auf Metallverbindungen bessere Resultate. Auch gleichzeitige Einwirkung von Phosphor und Wasserstoff oder von Phosphorwasserstoff auf Metallsalze, besonders auf Chloride, führt in vielen Fällen zum Ziele. Reine Phosphide werden auch erhalten, wenn man Phosphortrichlorid auf Metalle einwirken lässt, nur die Phosphide der Edelmetalle entstehen hierbei nicht. Auf nassem Wege, beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch Metallsalzlösungen, oder beim Behandeln dieser Lösungen mit Phosphor entstehen meistens Gemische von Phosphor, Phosphid und Metall, aus denen sich das Phosphid nur sehr schwer isoliren lässt.

Von diesen zur Darstellung von Metallphosphiden gebräuchlichen Methoden konnten zur Herstellung eines Titan- und Zirkonphosphides nur die Verfahren auf trocknem Wege in Betracht kommen. Von diesen wiederum musste die directe Einwirkung von Phosphor oder Phosphortrichlorid auf Titan-

bezw. Zirkonmetall wegen der Schwierigkeit, diese Metalle rein zu erhalten, ausgeschlossen werden. Auch scheint freier Phosphor nur schwer einzuwirken. Nach einer Angabe von Moissan[1]) tritt Phosphor erst bei 1000° und dann auch nur oberflächlich mit Titanmetall in Reaction. Ueber eine Einwirkung von Phosphor auf Zirkonmetall liegen überhaupt keine Angaben vor. Es blieben noch die Reduction der Phosphate durch Kohle oder leicht oxydirbare Metalle oder die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Chloride. Chenevix[2]) will „durch heftiges Glühen von Titanphosphat mit Kohle und etwas Borax ein weisses, sprödes, körniges, vor dem Löthrohre schmelzendes Phosphortitan" erhalten haben. Diese Eigenschaften, verglichen mit denen des weiter unten beschriebenen Titanphosphides lassen es ausgeschlossen erscheinen, dass die von Chenevix auf dem von ihm eingeschlagenen Wege erhaltene weisse Verbindung wirklich ein Titanphosphid ist. Der Körper wird sicher Sauerstoff enthalten und ich bezweifle, dass man auf diesem Wege überhaupt zu einem einheitlichen Producte gelangen kann.

Am meisten Aussicht auf Erfolg schien mir die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Titantetrachlorid bezw. Zirkontetrachlorid zu haben. In einer Abhandlung „Ueber die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases und über die Verbindungen desselben mit anderen Körpern" beschreibt Rose[3]) auch die Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Titanchlorid. Er erhält durch Sättigen von Titanchlorid mit trocknem Phosphorwasserstoffgas einen amorphen, braunen Körper, den er seiner Entstehung nach als ein Additionsproduct von Titanchlorid an Phosphorwasserstoff auffasst. Eine Analyse der Verbindung hat Rose nicht ausgeführt. Beim Erhitzen dieses Körpers unter Luftabschluss sublimirt er nach Rose unter Entwickelung von

[1]) Compt. rend. **120**, 290 ff. (1895).
[2]) Gmelin-Kraut II, **2**, 15 (1897).
[3]) Poggendorffs Annalen **24**, 141 (1832).

Chlorwasserstoff und etwas Phosphorwasserstoffgas; das gelbe Sublimat hat eine ganz andere Zusammensetzung als der ursprüngliche Körper. Gleichzeitig soll eine grössere oder geringere Menge durch metallisches Titan schwarz gefärbte Titansäure zurückbleiben.

Diese Angaben von Rose sind in vielen Punkten unzutreffend und bedürfen noch einer Nachprüfung. Ich erhielt bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff in der Kälte auf Titanchlorid gut ausgebildete gelbe Krystalle; diese zersetzen sich beim Erhitzen unter Abgabe von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff, und es bildet sich, allerdings in geringer Menge, das später zu beschreibende schwarze Titanphosphid. Da es zunächst auf die Darstellung von reinem Titanphosphid ankam, so habe ich die Zusammensetzung dieser Krystalle vorläufig noch nicht untersucht. Was die bei Rose's Versuchen zurückbleibende Titansäure schwarz färbte, war jedenfalls nicht metallisches Titan, sondern wahrscheinlich Titanphosphid.

Wöhler[4]) vermuthete ein Phosphortitan in einem von Rose beschriebenen, bei obiger Sublimation der Titanchlorid-Phosphorwasserstoffverbindung erhaltenen dünnen, kupferfarbenen Ueberzuge, welcher sich ihm an der Erhitzungsstelle auf dem Glase bildete. Wöhler glaubte dies daraus schliessen zu können, weil der aus der analogen Ammoniakverbindung beim Erhitzen entstehende kupferfarbene Körper sich als Stickstofftitan erwiesen hatte. Wöhler liess den Versuch durch Easter wiederholen, mit der Abänderung, dass er die entstandene Verbindung gleich nach ihrer Bildung in einen Strom von überschüssigem Phosphorwasserstoff durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr leitete. Bei dieser Art des Vorgehens bildete sich jedoch der kupferfarbene Körper nicht, vielmehr eine graue, halbmetallisch glänzende Substanz, die von Wöhler als eine Verbindung von Phosphor mit Titan auf qualitativem Wege

---

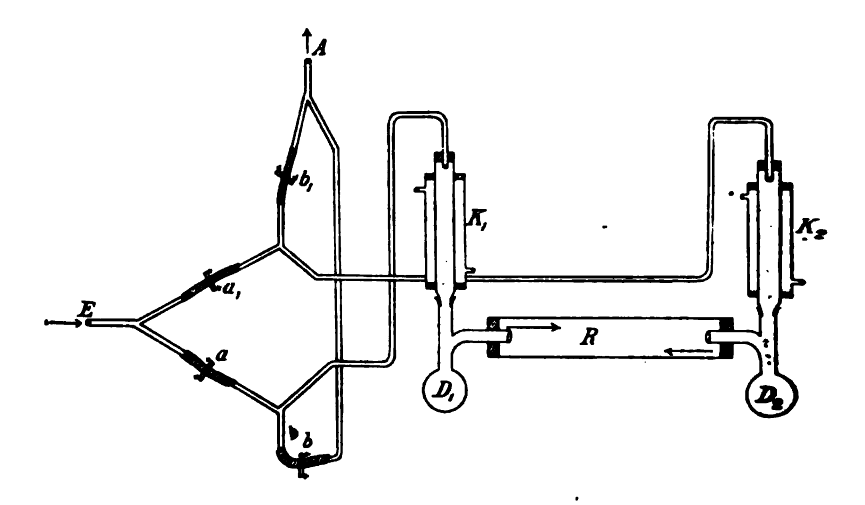
[4]) Diese Annalen 87, 375 (1853).

erkannt wurde; zu einer quantitativen Analyse reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus.

Ich unternahm es deshalb, eine grössere Menge dieses Körpers herzustellen, um seine Zusammensetzung und Eigenschaften feststellen zu können.

Versuchsanordnung.

Zu meinen Versuchen benutzte ich den hier unten abgebildeten Apparat.



Bei E tritt der Phosphorwasserstoff in den Apparat ein und gelangt in das Röhrensystem, welches aus vier durch Gummischläuche mit einander verbundenen T-Röhren in leicht ersichtlicher Weise zusammengesetzt ist. Die Kautschukverbindungen können durch die Schraubenquetschhähne a, a_1, b und b_1 geschlossen werden. Bei geöffneten Hähnen a und b_1 und geschlossenen a_1 und b gelangt der Phosphorwasserstoff durch a in den Kühler K_1, der auf den Destillirkolben D_1 mittelst Schliffes sitzt. Der Phosphorwasserstoff passirt das Porzellanrohr R von links nach rechts und gelangt durch D_2 und K_2 ins Freie. Oeffnet man dagegen die Hähne a_1 und b und

schliesst a und b_1, so geht der Phosphorwasserstoffstrom von rechts nach links durch das Rohr. Auf diese Weise ist es möglich, dieselbe Menge Titanchlorid wiederholt mit Phosphorwasserstoff aus D_1 bezw. D_2 durch das auf Rothglut erhitzte Porzellanrohr zu treiben. An die Austrittsöffnung A schliesst sich zum Schutze gegen Feuchtigkeit ein längeres, nicht gezeichnetes Chlorcalciumrohr an.

Der verwendete Phosphorwasserstoff liess sich bequem und gefahrlos in gleichmässigem Strome entwickeln durch gelindes Erwärmen von alkoholischer Kalilauge mit gelbem Phosphor in einem $1^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben. Er wird, um ihn von Alkoholdämpfen zu befreien, aus dem Kolben zunächst durch einen Rückflusskühler und dann durch Wasser geleitet, und weiter durch Ueberleiten über geschmolzenes Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei Verwendung von gekörntem Chlorcalcium traten leicht Explosionen ein. Vor dem Entwickeln des Phosphorwasserstoffes wurde zur Sicherheit der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, doch ist, wie ich mich später überzeugte, dies nicht unbedingt erforderlich.

Erwärmt man den Phosphor und Kalilauge enthaltenden Kolben gelinde mit einer kleinen Flamme, so lässt sich der Phosphorwasserstoffstrom bequem derart reguliren, dass die durch das Waschwasser gehenden Blasen noch zählbar sind. Erst nachdem der ganze Apparat sich vollkommen mit Phosphorwasserstoff gefüllt hat, wird das auf einem kleinen Verbrennungsofen liegende Porzellanrohr in der Mitte zur schwachen Rothglut erhitzt und dann aus einem der Kolben das Titanchlorid langsam überdestillirt, so dass in einer Stunde 40 bis 50 g übergegangen sind. Schon bei einmaligem Durchgange dieser Menge Titanchlorid erhielt ich circa 4 g Phosphid. Die Menge desselben lässt sich durch wiederholte Destillation bebeliebig vergrössern, doch sind die Ansatzröhren der Destillirkolben sehr weit zu wählen, da sonst leicht Verstopfung eintritt. Sobald der Phosphorwasserstoff das kalte Titanchlorid erreicht, bilden sich grosse, gelbe Krystalle, welche beim Er-

wärmen Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff abgeben und in geringer Menge schon im Destillirkolben in Phosphid verwandelt werden. Nach Beendigung des Versuches leitet man bis zum Erkalten des Porzellanrohres Wasserstoff durch den Apparat. Das Porzellanrohr wird sodann zerschlagen. Bisweilen lässt sich das Phosphid schwer vom Rohre entfernen, leichter gelingt es, wenn man das Rohr schnell abkühlen lässt.

Die Darstellung des Zirkonphosphides geschieht in ganz analoger Weise. Anstatt des Porzellanrohres benutzt man hier besser ein schwer schmelzbares Glasrohr von circa 1 m Länge und 3—4 cm Weite, Kühler und Destillirkolben fallen dann fort. Die Mitte des Rohres wird auf Rothglut erhitzt und das Zirkontetrachlorid abwechselnd von links nach rechts und umgekehrt im Phosphorwasserstoffstrome hindurchsublimirt. Man benutzt für jeden Versuch nur 5—10 g Zirkonchlorid, da sich bei Verwendung grösserer Mengen das Rohr leicht verstopft. Das Zirkonchlorid war durch Erhitzen von Zirkonoxyd mit Kohle im Chlorstrome hergestellt.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Phosphide.

Das reine *Titanphosphid* stellt eine metallisch aussehende, dunkle, harte und spröde Masse dar, welche auf der Seite, die dem glasirten Rohre angelegen hat, spiegelblank ist. An der Luft ändert sich das Phosphid bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Rauchentwickelung. Mit intensivem Glanze verbrennt es, wenn man mit Salpeter schmilzt. Es leitet den elektrischen Strom und hat das specifische Gewicht von $\frac{d_{25}}{d_4} = 3{,}95$. In verdünnten wie concentrirten Säuren und Alkalien ist es unlöslich. Selbst von Königswasser wird es nach stundenlangem Kochen nur wenig angegriffen. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohre auf 250—300° wird es ebenfalls nur wenig oxydirt. Chlor wirkt in der Kälte nicht merkbar auf das Phosphid ein, beim Erwärmen verbrennt es darin unter Feuererscheinung zu

Titanchlorid und Phosphorchlorid, welches sich als Doppelverbindung $TiCl_4.PCl_5$ an den kälteren Stellen des Glases als gelbes Sublimat absetzt.

Die Analysen der Substanz aus zwei Darstellungen ergaben folgende Resultate, welche auf die Formel *TiP* führen.

I. 0,3035 g gaben 0,4057 $Mg_2P_2O_7$, 0,3126 TiO_2 und 0,0019 Rückstand (TiO_2).

II. 0,3499 g gaben 7,5741 $P_2O_5.24MoO_3$, 0,3572 TiO_2 und 0,0025 Rückstand.

III. 0,3419 g gaben 7,4594 $P_2O_5.24MoO_3$, 0,3481 TiO_2 und 0,0044 Rückstand.

IV. 0,2902 g gaben 6,3110 $P_2O_5.24MoO_3$, 0,2971 TiO_2 und 0,0008 Rückstand.

	Berechnet für	Gefunden			
	TiP	I.	II.	III.	IV.
P	39,19	37,21	37,30	37,59	37,47
Ti	60,81	62,23	61,73	61,91	61,65

Durchweg wurde, wie die Zahlen darthun, zu wenig Phosphor und zu viel Titan gefunden, was vielleicht daran liegt, dass die Substanz mit einer geringen Menge Titan oder Titanoxyd verunreinigt ist. Beim Aufschluss im Chlorstrome blieb im Schiffchen immer ein kleiner weisser Rückstand. Die Menge dieses Rückstandes war aber bei Verwendung von Phosphid aus ein und derselben Darstellung procentual nicht die gleiche. Man muss deshalb wohl annehmen, dass derselbe zum Theil erst während des Aufschlusses entstanden ist. Das Chlor war aus Chlorkalkwürfeln und Salzsäure entwickelt und enthielt jedenfalls etwas Luft. Bei obigen Analysen wurde der Rückstand auf Titan umgerechnet und zum Procentgehalt an Titan addirt.

Die Eigenschaften des *Zirkonphosphides* sind fast die gleichen, wie die des Titanphosphides. Das Zirkonphosphid ist eine graue, glänzende Substanz, etwa vom Aussehen des Kupferhammerschlages. Es ist hart und spröde und hat ein specifisches Gewicht von $\frac{d_{25}}{d_4} = 4,77$. Wie beim Titanphos-

phid wurde auch hier die Dichte durch Auswägen des Körpers unter Wasser im Pyknometer bestimmt. Das Zirkonphosphid ist ebenfalls Leiter der Elektricität und gegen chemische Agentien ebenso widerstandsfähig wie das Titanphosphid.

Seine Zusammensetzung ist jedoch eine ganz andere, als die des Titanphosphides, denn es hat, wie die folgenden Analysen zeigen, die mit Material aus zwei unabhängigen Darstellungen ausgeführt sind, die Formel ZrP_2.

I. 0,2063 g gaben 4,7815 $P_2O_5.24MoO_3$ und 0,1673 ZrO_2.
II. 0,2225 g „ 5,1888 $P_2O_5.24MoO_3$ „ 0,1800 ZrO_2.
III. 0,1884 g „ 4,3183 $P_2O_5.24MoO_3$ „ 0,1543 ZrO_2.
IV. 0,2023 g „ 4,6768 $P_2O_5.24MoO_3$ „ 0,1640 ZrO_2.

	Berechnet für	Gefunden			
	ZrP_2	I.	II.	III.	IV.
P	40,63	39,94	40,18	39,50	39,84
Zr	59,37	59,93	59,78	60,52	59,91

Die analytische Untersuchung der beiden Körper bot gewisse, nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Nach mannigfachen Versuchen ergab sich folgendes Verfahren als das beste. Das fein gepulverte Titanphosphid wurde im Chlorstrome im Schiffchen aufgeschlossen unter Vorlage von zwei Absorptionsgefässen, die mit je 100 ccm concentrirter Salpetersäure beschickt waren. Das entstandene Sublimat von $TiCl_4.PCl_5$ löst sich in dem Inhalte der ersten Vorlage klar auf. Vermischt man diese Lösung mit dem Inhalte der zweiten Vorlage und leitet zum Austreiben des Chlors Kohlensäure hindurch, so scheidet sich allmählich ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, der erst beim Verdünnen mit Wasser auf 600—700 ccm und Kochen der Flüssigkeit sich auflöst. Sollte eine geringe Trübung verbleiben, so kann man trotzdem mit Ammoniummolybdat fällen, die Umsetzung geht glatt von statten. Um die grosse Menge Salpetersäure unschädlich zu machen, muss man zur Ausfällung einen erheblichen Ueberschuss von Ammoniummolybdat, etwa 25—30 g, verwenden. Der Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat wurde in Ammoniak gelöst, mit

Salpetersäure wieder gefällt und nach Woy[5]) als $P_2O_5.24\,MoO_3$ gewogen. Bei einer Analyse wurde das doppelt gefällte Ammoniumphosphormolybdat zur Controlle abermals in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt. Das Resultat war das gleiche. Aus den vereinigten Filtraten vom Ammoniumphosphormolybdat konnte dann das Titan mit Ammoniak gefällt werden. Der mit chlorammoniumhaltigem heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nach dem Glühen über dem Gebläse als Titanoxyd gewogen.

Zum Aufschliessen des Zirkonphosphides mischt man die sehr fein gepulverte Substanz sehr innig mit 6—8 g eines Gemisches von drei Theilen Soda und einem Theile Salpeter und erhitzt vorsichtig im Platintiegel, dessen Boden mit einer Schicht Soda ausgefüttert ist. Sobald die Schmelze ruhig fliesst, ist das Aufschliessen beendet. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser behandelt, der Rückstand, welcher alles Zirkon enthält, mit sodahaltigem heissem Wasser gewaschen und im Filtrat die Phosphorsäure wie oben bestimmt. Der unlösliche Schmelzrückstand wurde mit circa 4 g Kaliumbifluorid geschmolzen; nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure wurde die Schmelze in kaltem Wasser gelöst. Man erhält so sehr rasch eine Lösung, während das Zirkonoxyd durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure sehr schwer in Lösung zu bringen ist. Nachdem man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das bei der Operation in Lösung gegangene Platin entfernt hatte, wurde das Zirkon mit Ammoniak als $Zr(OH)_4$ gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Die nunmehr reine Zirkonsäure konnte dann nach dem Glühen als Anhydrid ZrO_2 gewogen werden.

Es wurde weiter noch versucht, durch Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit Phosphorkalium zu einem Phosphid etwa

[5]) Chemiker-Ztg. **21**, 441 ff. (1897).

von der Zusammensetzung Zr_3P_4 zu gelangen. Sublimirt man Zirkontetrachlorid im Wasserstoffstrome über erhitztes Phosphorkalium, so tritt unter Feuererscheinung Reaction ein. Es resultirt eine schwarze Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Kaliumchlorid abgiebt und einen graphitartigen Körper hinterlässt. Dieser Körper enthält aber ausser Zirkon und Phosphor auch noch Sauerstoff und es war nicht möglich, bei den verschiedenen Versuchen einen Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Möglicherweise war das Zirkontetrachlorid oxychloridhaltig, wahrscheinlicher aber ist es, dass das Phosphorkalium noch nicht ganz rein war. Es war dargestellt worden durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Kalium im Wasserstoffstrome und Abdestilliren des überschüssigen Phosphors. Durch Verwendung von Phosphornatrium, das nach der Methode von Joannis[6]) gewonnen ist, hoffe ich demnächst eher zu einem einheitlichen Zirkonphosphide zu gelangen.

Im Anschlusse an das oben Mitgetheilte sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelang, aus *Siliciumtetrachlorid* mit Phosphorwasserstoff ein Siliciumphosphid zu erhalten, hingegem scheint *Thoriumtetrachlorid* bei hoher Temperatur mit Phosphorwasserstoff zu reagiren.

Weitere einschlägige Versuche sollen angestellt werden.

[6]) Compt. rend. **119**, 559 (1894).

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.

Ueber Condensationen von Aldol und Crotonaldehyd mit Malonsäure;

von *Adolf Riedel.*

Um bei der Darstellung von Sorbinsäure aus Malonsäure und Crotonaldehyd die Anwendung dieses so schwer darstellbaren und unangenehm wirkenden Aldehydes zu umgehen und zugleich bessere Ausbeute an Säure zu erhalten, wendete ich als Ausgangsmaterial das Aldol an. Wenn man Aldol, Malonsäure und Pyridin am Rückflusskühler mehrere Stunden erwärmt und dann das Reactionsproduct in der später erwähnten Weise behandelt, so erhält man ein Gemisch zweier Säuren, einer festen, Sorbinsäure, und einer öligen, welche nach den Resultaten von Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen der Salze als eine Anhydrooxydihydrosorbinsäure aufzufassen ist. Für diese Annahme sprechen vor allem die Thatsachen, dass sich diese Säure leicht in Sorbinsäure verwandelt, und dass auch ihre Salze durch Erhitzen über 120° unter Abspaltung von Wasser in die entsprechenden sorbinsauren Salze übergehen. Der chemische Prozess geht wahrscheinlich in der

Weise vor sich, dass aus Aldol und Malonsäure in erster Linie β,δ-Dioxybutylmalonsäure,

$$CH_3C_\delta HOHCH_2CH_\beta OHCH(COOH)_2,$$

entsteht, die durch Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in β-Oxydihydrosorbinsäure,

$$CH_3CH:CH.C_\beta HOHCH_2COOH,$$

übergeht. Durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen der letzteren wurde dann die erwähnte, ölige Säure erhalten. Wendet man anstatt Pyridin Chinolin als Condensationsmittel an, so erhält man ebenfalls eine Säure in Gestalt einer rothgelben, schwerflüssigen, harzigen Masse, die sich indes zum Unterschiede von der erstgenannten Säure nicht in Sorbinsäure umwandeln lässt. Man kann sie vielleicht auffassen als eine Polysorbinsäure, welche zur Sorbinsäure in demselben Verhältnisse steht wie die Truxillsäuren zur Zimmtsäure oder die Allocinnamenylacrylsäure zur Cinnamenylacrylsäure. Man kann ferner annehmen, dass sich zuerst Sorbinsäure bildet, die sich unter dem Einflusse des Chinolins sofort polymerisirt.

Condensation durch Pyridin.

Ein Gemenge von 30 g Aldol, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin werden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vier bis sechs Stunden erhitzt, bis fast kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Das erkaltete Gemisch wird hierauf mit Sodalösung erwärmt und nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Aether von dem frei gewordenen Pyridin und dem überschüssigen Aldol befreit. Die Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich etwas Sorbinsäure ausscheidet. Diese wird abfiltrirt und das Filtrat ausgeäthert. Der Aetherauszug wird über körnigem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuumexsiccator eingedunstet. Es bleibt ein goldgelbes Oel zurück, aus dem sich bei längerem Stehen reichlich kleine, weisse, körnige Krystalle ausscheiden, die nach dem Umkrystallisiren

aus heissem Wasser an ihrer Krystallform und ihrem Schmelzpunkt als Sorbinsäure erkannt werden. Das zurückbleibende Oel wird kurze Zeit im Vacuum unter 12—15 mm Druck auf 60—70° erwärmt, um etwa vorhandene Spuren von Essigsäure, entstanden durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Malonsäure, zu verjagen. Dabei entsteht unter Wasseraustritt stets etwas Sorbinsäure, die sich als Sublimat im Halse des Fractionskolbens festsetzt. Im Kolben selbst bleibt ein schwerflüssiges, gelbes Oel zurück, von eigenthümlichem, schweissähnlichem Geruche, das bei längerem Stehen, oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, auch beim Erhitzen im Vacuum, Sorbinsäure liefert. In Alkalien und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers, löst es sich leicht, in Wasser ist es kaum löslich.

I. 0,3326 g gaben 0,7301 CO_2 und 0,2218 H_2O.
II. 0,3345 g „ 0,7364 CO_2 „ 0,2214 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	59,50	59,87	60,00
H	7,44	7,41	7,36

Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: Benzol = 30,08 g.

I. 0,7056 g gaben die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta_1 = 0{,}453^0$.
II. 0,5021 g „ „ „ $\Delta_2 = 0{,}332^0$.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Molgew.	242	254	246

im Mittel. Molgew. = 250.

Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{16}O_5Ag_2$, ensteht durch Fällung einer neutralen, wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag, der sich, getrocknet, unter dem Einflusse des Lichtes bräunt und in Ammoniak löst. In Wasser, Alkohol und Aether ist er unlöslich. Wird dieses Salz bei 105° getrocknet, so verliert es Wasser und geht in

das Salz der Sorbinsäure über. Dieselbe Eigenschaft zeigen auch das Baryum- und Kupfersalz.

I. 0,2999 g verloren bei 105° 0,0132 H_2O und gaben geglüht 0,1421 Ag.

II. 0,1356 g verloren bei 105° 0,0048 H_2O und gaben geglüht 0,0649 Ag.

III. 0,1287 g gaben 0,1464 CO_2 und 0,0408 H_2O.

IV. 0,0963 g „ 0,1102 CO_2 „ 0,0360 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5Ag_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV
H_2O	3,95	4,46	3,56	—	—
C	31,58	—	—	31,02	31,21
H	3,51	—	—	3,52	3,53
Ag	47,37	47,38	47,87	—	—

Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{16}O_5Ba + 4H_2O$, wird dargestellt durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit frisch gefälltem, aufgeschlämmtem Baryumcarbonat. Hierauf wird heiss filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Es bleiben etwas gelb gefärbte Nädelchen zurück, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf 120° verlieren sie fünf Moleküle Wasser unter Bildung von sorbinsaurem Baryum.

I. 0,2631 g verloren bei 120° 0,0528 H_2O und gaben 0,1382 $BaSO_4$.

II. 0,2662 g „ „ 120° 0,0533 H_2O „ „ 0,1412 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5Ba.4H_2O$		Gefunden I.	II.
H_2O	20,05	20,07	20,04
Ba	30,61	30,85	31,19

Das *Kupfersalz*, $C_{36}H_{50}O_{15}Cu_2$, wird aus der neutralen wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes durch Kupfersulfat als blaugrüner, flockiger Niederschlag gefällt, der beim Trocknen dunkelgrün wird. Bei 120° erleidet er bereits Zersetzung unter Schwarzfärbung. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Den Analysen nach scheint hier ein saures Salz, $2C_{12}H_{16}O_5Cu + C_{12}H_{18}O_5$, vorzuliegen.

I. 0,1670 g gaben 0,0313 CuO.

II. 0,1837 g „ 0,0348 CuO.

	Berechnet für $C_{30}H_{40}O_{15}Cu_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	14,98	14,97	15,14

Condensation durch Chinolin.

Diese wird unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie mit Pyridin. 30 g Aldol, 60 g Malonsäure und 100 g Chinolin werden im Kochsalzbade fünf Stunden auf 107° erwärmt. Das Gemisch wird dann mit verdünnter Sodalösung unter Erwärmen alkalisch gemacht und nach dem Erkalten das Chinolin und überschüssiges Aldol durch Ausäthern entfernt. Die Lösung wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Der Aetherauszug wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eingedunstet. Es bleiben 10—15 g eines rothgelben, harzigen Oeles zurück, das in verdünntem Ammoniak gelöst, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und mit Bleiacetat versetzt wird. Das ausfallende Bleisalz wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Hierauf wird es in einer Reibschale mit verdünnter Schwefelsäure innig verrieben und der entstandene Brei mit Aether ausgezogen. Der Auszug wird abermals getrocknet und im Vacuumexsiccator eingedunstet. Es hinterbleibt eine dunkelgelbe, sehr zähflüssige Masse, die in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich und in Wasser unlöslich ist. Die freie Säure enthält ein Molekül Wasser, ihre Salze dagegen sind wasserfrei.

I. 0,3959 g gaben 0,8664 CO_2 und 0,2628 H_2O.
II. 0,4392 g „ 0,9674 CO_2 „ 0,2970 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	59,50	59,69	60,07
H	7,44	7,38	7,51

Das *Silbersalz*, $(C_{12}H_{14}O_4Ag_2)_x$, entsteht, wenn man die wässrige, neutrale Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat

zersetzt. Es bildet ein weisses Pulver, das sich am Lichte bräunt, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

I. 0,2970 g gaben 0,1459 Ag.
II. 0,7196 g „ 0,3529 Ag.

Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{14}O_4Ag_2$	I.	II.
Ag	49,32	49,13	49,04

Das *Kupfersalz*, $(C_{12}H_{14}O_4Cu)_x$, wird auf dieselbe Weise dargestellt durch Fällen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfersulfat. Man erhält es in Gestalt eines grünen Pulvers, das unlöslich ist in Wasser, Alkohol und Aether und bei 120° bereits Zersetzung unter Schwarzfärbung erleidet.

I. 0,1509 g gaben 0,0434 CuO.
II. 0,1372 g „ 0,0392 CuO.

Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{14}O_4Cu$	I.	II.
Cu	22,27	22,98	22,83

Im Anschluss an Voranstehendes will ich noch erwähnen, dass es mir im Vereine mit dem vor Jahresfrist verstorbenen Professor Dr. Oskar Doebner gelang, durch Einwirkung von Crotonaldehyd auf Malonsäure zum Zwecke der Darstellung von Sorbinsäure ein Zwischenproduct dieser Condensation zu erhalten, die Crotonalmalonsäure,

$$CH_3CH : CHCH : C(COOH)_2 .$$

Der Vorgang lässt sich unter der Annahme erklären, dass aus Aldehyd und Säure durch einfache Addition eine Oxydicarbonsäure,

$$CH_3.CH : CH.CHOHCH(COOH)_2 ,$$

entsteht, welche spontan Wasser abspaltet und so die Crotonalmalonsäure, $CH_3.CH : CHCH : C(COOH)_2$, liefert.

Man erhält diese Säure unter Beachtung folgender Bedingungen: Eine Mischung von 35 g Crotonaldehyd, 50 g Malonsäure und 120 g Pyridin bleiben mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dabei tritt nur eine geringe Menge von

Kohlendioxyd auf. Die Mischung wird sodann mit verdünnter Sodalösung übersättigt und durch Ausschütteln mit Aether vom Pyridin und überschüssigem Crotonaldehyd befreit. Die ausgeätherte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die dabei frei werdenden Säuren in Aether aufgenommen. Diese ätherische Lösung wird in einer Schale mit wenig Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur zur Verdunstung gebracht. Dabei scheiden sich 4—6 g Sorbinsäure aus. Das Filtrat von dieser Säure wird ausgeäthert, der Aetherauszug über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuumexsiccator eingedunstet. Es hinterbleibt eine weisse, krümelige, krystallinische Säure, die in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers, leicht löslich ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Petroläther bildet die Säure ein gelblichweisses, grobkörniges, krystallinisches Product, das bei circa 75° schmilzt und bei weiterem Erhitzen Kohlendioxyd abgiebt und sich in Sorbinsäure verwandelt. Die Ausbeute ist sehr gering. Die Analysen ergaben die auf Crotonalmalonsäure, $CH_3CH:CH.CH:C(COOH)_2$, stimmenden Werte.

I. 0,2435 g gaben 0,4791 CO_2 und 0,1217 H_2O.
II. 0,1923 g „ 0,3768 CO_2 „ 0,0931 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	53,85	53,67	53,44
H	5,13	5,55	5,38

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cinnamenylacrylsäure und ihren Methylester;

von *Adolf Riedel*.

Hinrichsen[1]) fand bei seinen Arbeiten über Cinnamenylacrylsäure, auch Cinnamylidenessigsäure genannt, dass die von Perkin[2]), dem ersten Darsteller derselben, bezüglich ihres Chlorides und Amides gemachten Angaben auf Irrthum beruhen, insofern die Säure mit PCl_5 zusammengerieben nicht, wie Perkin annimmt, das Säurechlorid giebt, sondern, abgesehen von geringen Mengen von Zersetzungsproducten, unverändert bleibt. Daher war der Körper, den Perkin daraus durch Behandlung mit concentrirtem Ammoniak erhielt, auch nicht das Amid, sondern nur das Ammoniumsalz der Säure. Hinrichsen stellte ferner fest, dass das Chlorid der Cinnamenylacrylsäure nach den gebräuchlichen Methoden nicht erhalten werden kann und bezieht sich dabei auf die Beobachtungen H. Meyer's[3]), der an einer grossen Anzahl von Beispielen zeigte, dass Säuren mit conjugirten Doppelbindungen im Allgemeinen zur Chloridbildung nicht befähigt sind, wenn in Stellung 4 zum Carboxyl ein zweites, negatives Radical, wie

---

[1]) Diese Annalen **336**, 203.
[2]) Journ. chem. Soc. **31**, 403 (1877).
[3]) Wiener Monatsh. **22**, 109 ff. (1901).

z. B. Carboxyl, Carbonyl, Hydroxyl, Phenyl u. s. w. sich befindet. Durch diesen Gegensatz in den Beobachtungen Hinrichsen's und Perkin's wurde ich angeregt, meinerseits Versuche anzustellen, ob es nicht gelingen könnte, auf Umwegen zu dem strittigen Chlorid, resp. Amid zu gelangen. Gleichzeitig wollte ich auch versuchen, wie sich die conjugirten Doppelbindungen gegen die Anlagerung positiver Gruppen, wie Ammoniak, Aminbasen, Hydrazin und Hydroxylamin verhalten. Da Hinrichsen die freien Säuren und deren Salze nach den bekannten Verfahren nicht in das Chlorid überführen konnte, so versuchte ich es mit einem Derivate derselben, dem Methylester, jedoch mit ebensowenig Erfolg. Dagegen gelang es nach einigen vergeblichen Versuchen das Amid darzustellen, und zwar auf dem Wege, den vor mir schon Hinrichsen[4]) erfolglos versucht hatte. Der Methylester wurde mit absolut alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre circa 24 Stunden auf 140—160° erhitzt. Aus dem Product erhält man nach dem später näher zu beschreibenden Verfahren einen Körper in Gestalt glänzend weisser Blättchen, der bei 185° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. (Das Ammoniumsalz hat den Schmelzp. 173°.) Die Ausbeute war sehr gering, kaum 8 pC. der Theorie. Den Eigenschaften und Analysen entsprechend ist diese Substanz das gesuchte Cinnamenylacrylsäureamid. Der chemische Vorgang bei der Darstellung desselben ist folgender: Das Ammoniak wirkt auf den Ester verseifend ein unter Bildung des Amides, reagirt aber bei der hohen Temperatur auch mit dem durch Zersetzung des Methylesters freiwerdenden Methylalkohol und dem vorhandenen Aethylalkohol, wodurch Aminbasen entstehen, die an ihrem unangenehmen, charakteristischen Geruche erkennbar sind; ferner bleibt noch ein grosser Theil des Esters unverändert, oder wird in kohlenwasserstoffähnliche, dunkle, harzige Schmieren verwandelt.

---

[4]) Siehe Anmerkung 1.

Daraus ist auch die so geringe Ausbeute zu erklären. Das Amid vereinigt in sich die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung mit denen eines Säureamides, nur dass seine Reactionsfähigkeit entsprechend seinem hohen Molekulargewicht eine sehr geringe ist. So bildet es mit Säuren keine Salze mehr; indes gelang es mir, sein Natriumsalz darzustellen, allerdings nicht in analysenreiner Form, durch Vermischung seiner absolut alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates und Ausfällen mit Aether. Es bildet ein gelblichweisses Pulver, das mit Wasser wieder zerfällt.

Die ungesättigte Natur ergiebt sich aus der Fähigkeit der Substanz, Bromlösung sowie auch Permanganat sofort zu entfärben. Die äusserst geringe Ausbeute verhinderte mich, die dabei entstehenden Producte näher zu untersuchen.

Zur weiteren Charakterisirung des Amides wurde sein Acetylderivat durch 24-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Die Ausbeute war sehr gering.

Ich versuchte ferner durch Einwirkung von Halogenalkylen auf das Amid Substitutionsproducte desselben zu erhalten, indes ohne Erfolg. Selbst bei mehrtägigem Erhitzen mit Halogenalkylen in Benzollösung erhielt ich das unveränderte Amid zurück, während beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre vollständige Zersetzung eintrat. Nachdem die Versuche mit Ammoniak zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, unternahm ich es, auch das Verhalten von Aminbasen unter denselben Verhältnissen auf den Methylester der Säure zu studiren und wählte dazu Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Anilin, o-Toluidin, Diäthylamin und Piperidin. Dabei machte ich folgende Beobachtungen:

1) Die primären aliphatischen Amine reagirten unter obigen Bedingungen mit dem Ester in derselben Weise wie Ammoniak, unter Bildung der entsprechenden Amide.

2) Die primären aromatischen Amine, das Anilin und o-Toluidin, wirkten beim Kochen am Rückflusskühler auf den

Ester gar nicht ein und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre unter vollständiger Zersetzung. Auch gelang es nicht, beim Erhitzen der freien Säure mit den beiden genannten Aminen zu dem gesuchten Anilid und Toluidid zu gelangen; es entstanden lediglich nur die Salze.

3) Die secundären Amine, das Diäthylamin und Piperidin, wirkten unter den obigen Bedingungen wohl ein, indes waren die Ausbeuten so gering, dass sie kaum zu einer Analyse reichten.

Die so erhaltenen substituirten Amide gleichen in ihren Eigenschaften dem Amid vollkommen. Eine Addition von Ammoniak oder Aminen an eine oder beide Doppelbindungen des Cinnamenylacrylsäuremethylesters konnte nicht beobachtet werden. Posner[5]) wies bereits darauf hin, dass ungesättigte Säuren durch Esterification ihre Additionsfähigkeit verlieren, oder dass diese mindestens stark verringert wird.

Ich versuchte nun weiter durch Einwirkung der obenerwähnten Alkylamine auf die freie Säure zu Additionsproducten zu gelangen, indes erfolglos. Dabei bildeten sich lediglich die entsprechenden Salze, die sich in ihren Eigenschaften von den Amiden gänzlich unterscheiden und dadurch auch ihrerseits bestätigen, dass die unter den angeführten Bedingungen bei der Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den Cinnamenylacrylsäuremethylester erhaltenen Körper thatsächlich die gesuchten Säureamide sind.

Darstellung der Cinnamenylacrylsäure und ihres Methylesters.

Die Säure wurde im grossen Ganzen nach Doebner's[6]) Verfahren dargestellt, nur mit einigen Abänderungen. 300 g Zimmtaldehyd, 300 g Malonsäure und 250 g Pyridin wurden in einen mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben vier bis

---

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4790 (1907).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2137 (1902).

sechs Stunden lang im Kochsalzbade im lebhaften Sieden erhalten, bis die Kohlendioxydentwickelung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch unter heftigem Umrühren in mit Eis gekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Dabei schied sich die Säure in gelben Knollen aus, die abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gut gewaschen wurden. Sodann wurde die rohe Säure unter gelindem Erwärmen in verdünnter Sodalösung gelöst, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser farblos blieb. Die ausgeätherte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure als hellgelbe, feinkörnige Masse ausfiel. Diese wurde abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gut gewaschen und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Man erhielt so eine vollkommen weisse Säure vom Schmelzp. 165° bis 166°. Die Ausbeute betrug annähernd 40 pC. der Theorie auf die Menge des angewandten Aldehydes berechnet. Um die Säure in ihren Methylester zu verwandeln, wurde sie nach Hinrichsen's Angaben mit methylalkoholischer Salzsäure durch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man erhielt so den Ester, der nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 71° schmolz. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Cinnamenylacrylsäureamid, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONH_2$.

5 g des Methylesters und circa 30 ccm einer sechsprocentigen, absolut alkoholischen Ammoniaklösung wurden zusammen im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das dunkelgelbe Reactionsgemisch, welches den charakteristischen, widerlichen Geruch der nebenbei entstandenen Alkylaminbasen aufwies, im Vacuum eingedunstet. Der dabei verbleibende krystallinische Rückstand wurde in heissem Benzol gelöst, filtrirt und eingeengt. Beim Erkalten schieden sich kleine, gelblichweisse Krystallblättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben

Lösungsmittel glänzend weiss waren, Schmelzd. 185°. Beim Eindampfen der Mutterlauge blieb eine dunkelgefärbte, zähflüssige Masse zurück, die aus unverändertem Ester und kohlenwasserstoffähnlichen Zersetzungsproducten bestand. Der krystallisirte Körper ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Desgleichen ist er unlöslich in Säuren und Alkalien und wird durch diese in der Wärme zersetzt. Die Chloroformlösung entfärbt Brom- und Permanganatlösung. Die Analysen ergaben die auf das gesuchte Amid stimmenden Werthe.

I. 0,1500 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.
II. 0,0751 g „ 5,35 ccm Stickgas „ 22° „ 763 mm Druck.
III. 0,2262 g „ 16,05 ccm Stickgas bei 23,5° und 764,5 mm Druck.
IV. 0,0876 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei 17,5° und 762 mm Druck.
V. 0,2178 g gaben 15 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.
VI. 0,2358 g „ 16,4 ccm Stickgas „ 17° „ 764 mm Druck.
VII. 0,2058 g „ 0,5736 CO_2 und 0,1256 H_2O.
VIII. 0,2310 g „ 0,6442 CO_2 „ 0,1368 H_2O.
IX. 0,2366 g „ 0,6630 CO_2 „ 0,1396 H_2O.
X. 0,3304 g „ 0,9246 CO_2 „ 0,1990 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}ON$
C	76,30
H	6,36
N	8,09

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	—	—	—	—	—	—	76,01	76,06	76,42	76,32
H	—	—	—	—	—	—	6,78	6,58	6 55	6,69
N	8,21	8,06	8,03	8,23	8,02	8,12	—	—	—	—

Cinnamenylacrylsäureacetamid, $C_6H_5.CH:CH.CH:CONHCOCH_3$.

Um diesen Körper darzustellen, wurde das Säureamid in Benzol gelöst und mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am

Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde im Vacuum eingeengt, filtrirt und nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Dabei schieden sich gelblichweisse Blättchen aus, die beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol glänzend weiss wurden und bei 177—178° schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heissem Benzol.

I. 0,0992 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 17° und 761 mm Druck.
II. 0,1758 g „ 9,8 ccm Stickgas „ 17° „ 758 mm Druck.
III. 0,0712 g „ 4,2 ccm Stickgas „ 16° „ 750 mm Druck.
IV. 0,2350 g „ 0,6218 CO_2 und 0,1246 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{15}H_{13}O_2N$	I.	II.	III.	IV.
C	72,56	—	—	—	72,17
H	6,05	—	—	—	5,89
N	6,51	6,72	6,46	6,78	—

Das *Cinnamenylacrylsäuremethylamid*,

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONHCH_3$,

sowie auch die übrigen substituirten Amide, wurden erhalten, indem man den Ester mit dem betreffenden Amin in absolut alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 120—160° erhitzte. Das Reactionsgemisch wurde im Vacuum eingedunstet und der zurückbleibende dunkelgefärbte Rückstand aus heissem Benzol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Das Methylamid krystallisirt aus Benzol und Alkohol in feinen, weissen Nädelchen; es schmilzt bei 157°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol.

I. 0,2064 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.
II. 0,1752 g „ 11,6 ccm Stickgas „ 21° „ 759 mm Druck.
III. 0,2055 g „ 0,5785 CO_2 und 0,1267 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_{13}ON$	I.	II.	III.
C	77,01	—	—	76,77
H	6,95	—	—	6,85
N	7,49	7,51	7,52	—

Das *Cinnamenylacrylsäureäthylamid,*

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONHC_2H_5$,

bildet, aus Benzol umkrystallisirt, weisse Nädelchen und schmilzt bei 143—144°. Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwerer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Petroläther.

I. 0,2966 g gaben 18 mm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.
II. 0,2474 g „ 16 mm Stickgas „ 19° „ 747 mm Druck.
III. 0,2560 g „ 0,7256 CO_2 und 0,1765 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}ON$	Gefunden I.	II.	III.
C	77,61	—	—	77,30
H	7,46	—	—	7,66
N	6,97	6,84	7,34	—

Das *Cinnamenylacrylsäurepropylamid,*

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONHC_3H_7$,

erhält man aus heissem Benzol in seideglänzenden, weissen Nädelchen. Schmelzp. 133°. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

I. 0,2252 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 758 mm Druck.
II. 0,1675 g „ 9,3 ccm Stickgas „ 21° „ 759 mm Druck.
III. 0,2005 g „ 0,5736 CO_2 und 0,1492 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}ON$	Gefunden I.	II.	III.
C	78,14	—	—	78,02
H	7,91	—	—	8,27
N	6,51	6,47	6,31	—

Das *Cinnamenylacrylsäurebutylamid,*

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONHC_4H_9$,

fällt aus heissem Benzol in Gestalt derber, weisser Krystalle aus. Schmelzp. 119—120°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser.

I. 0,2032 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 10° und 758 mm Druck.
II. 0,1986 g „ 10 ccm Stickgas „ 8° „ 758 mm Druck.
III. 0,2560 g „ 0,7365 CO_2 und 0,1958 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}ON$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78,60	—	—	78,46
H	8,30	—	—	8,50
N	6,11	6,23	6,07	—

Das *Cinnamenylacrylsäurediäthylamid*,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CON(C_2H_5)_2,$$

wurde durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung des Verdunstungsrückstandes erhalten. Zuerst trat eine milchige Trübung ein und allmählich schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Schmelzp. 106°. Die Menge war so gering, dass sie nicht zur Analyse ausreichte.

Das *Cinnamenylacrylsäurepiperidid*,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONC_5H_{10},$$

krystallisirt aus heissem Aether in farblosen Blättchen aus; es schmilzt bei circa 203° unter Zersetzung. Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Benzol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute war äusserst gering.

0,0545 g gaben 2,8 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}ON$	Gefunden
N	5,81	6,04

Aminsalze der Cinnamenylacrylsäure. Diese wurden in der Regel dargestellt durch Versetzen der ätherischen Lösung der Säure mit überschüssigem Amin. Dabei schied sich nach kurzer Zeit das Salz krystallinisch aus.

Das *cinnamenylacrylsaure Methylamin*, $C_{11}H_{10}O_2.NH_2CH_3$, krystallisirt aus Benzol in weissen, glänzenden Nädelchen aus. Schmelzp. 142—143°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, unlöslich in Aether und Petroläther.

0,1914 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 16,5° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_8O_2N$	Gefunden
N	6,92	6,83

Das *cinnamenylacrylsaure Aethylamin*, $C_{11}H_{10}O_2.NH_2C_2H_5$, erhält man aus heissem Benzol in weissen, glänzenden Blättchen. Schmelzp. 117—118°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und heissem Benzol, unlöslich in Aether.

0,1872 g gaben 10 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N$	Gefunden
N	6,39	6,15

Das *cinnamenylacrylsaure Propylamin*,

$(C_{11}H_{10}O_2.NH_2C_3H_7)_2$?,

wird erhalten, wenn man die methylalkoholische Lösung der Säure mit überschüssigem Propylamin versetzt, im Vacuum bei Zimmertemperatur eindunsten lässt und die zurückbleibende concentrirte Lösung mit Aether versetzt. Das Salz scheidet sich in weissen, glänzenden Blättchen aus, schmilzt bei 140° unter heftigem Aufschäumen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Aether. Beim Umkrystallisiren aus heissen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol oder Benzol, tritt bereits Zersetzung ein, die sich durch den Geruch nach Propylamin bemerkbar macht. Da der Schmelzpunkt 140° dieser Substanz erheblich höher ist, als er es in Bezug auf das Aethylaminsalz (Schmelzp. 117—118°) und das Butylaminsalz (Schmelzp. 107—108°) sein sollte, so liegt die Voraussetzung nahe, dass ihr die doppelte Molekulargrösse zukommt. Mit Rücksicht auf ihre Zersetzlichkeit musste von Molekulargewichtsbestimmungen Abstand genommen werden.

I. 0,2224 g gaben 12 ccm Stickgas bei 27° und 762 mm Druck.
II. 0,2560 g „ 12,9 ccm Stickgas „ 9° „ 769 mm Druck.
III. 0,2015 g „ 0,5307 CO_2 und 0,1512 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2N$	Gefunden I.	II.	III.
C	72,10	—	—	71,83
H	8,15	—	—	8,34
N	6,01	5,97	6.14	—

Das *cinnamenylacrylsaure Butylamin*, $C_{11}H_{10}O_2.NH_2C_4H_9$, krystallisirt aus heissem Benzol in wasserhellen Blättchen, die bei 107—108° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Aether.

I. 0,1590 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.
II. 0,2045 g „ 9,2 ccm Stickgas „ 10° „ 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5,51	5,67	5,37

Das *cinnamenylacrylsaure Anilin*, $C_{11}H_{10}O_2.NH_2C_6H_5$, wird erhalten durch Kochen der Säure mit Anilin. Letzteres wird im Vacuum abdestillirt, wobei eine braune Krystallmasse zurückbleibt, die mehrmals aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Man erhält sternförmig angeordnete, etwas grünlich gefärbte Nädelchen, Schmelzp. 184°; löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

I. 0,1212 g gaben 5,6 ccm Stickgas bei 15° und 746 mm Druck.
II. 0,3536 g „ 17 ccm Stickgas „ 17° „ 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5,24	5,31	5,61

Das *cinnamenylacrylsaure o-Toluidin*,

$$C_{11}H_{10}O_2.NH_2C_6H_4CH_3,$$

wird ebenso dargestellt wie das Anilinsalz. Es bildet glänzend weisse, etwas röthlich gefärbte Nädelchen, ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

I. 0,1837 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 16° und 766 mm Druck.
II. 0,2315 g „ 10 ccm Stickgas „ 16° „ 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	4,98	4,99	5,08

Das *cinnamenylacrylsaure Diäthylamin*,

$C_{11}H_{10}O_2.NH(C_2H_5)_2$,

wird in folgender Weise erhalten: Zu einer absolut methylalkoholischen Lösung der Säure wird überschüssiges Diäthylamin hinzugefügt und hierauf die Lösung im Vacuum bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es bleibt ein gelbliches Oel zurück, das nach mehrwöchentlichem Stehen zu einem krystallinischen Lack erhärtet, der bei circa 80° schmilzt. Durch Wasser tritt bereits Zersetzung ein unter Abscheidung der freien Säure, desgleichen beim Erwärmen mit einem Lösungsmittel. Dabei tritt der Geruch nach Diäthylamin auf.

Das *cinnamenylacrylsaure Piperidin*, $C_{11}H_{10}O_2.NC_5H_{11}$, entsteht durch Versetzen der Lösung der Säure in Benzol mit reinem, überschüssigem Piperidin. Der ausfallende krystallinische Niederschlag bildet, aus Benzol umkrystallisirt, weisse, kurze, warzenförmige Säulchen, Schmelzp. 111°. Löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, unlöslich in Aether.

I. 0,2862 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 17,5° und 769 mm Druck.
II. 0,3123 g „ 14,2 ccm Stickgas „ 7° „ 773 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5,41	5,08	5,58

Das *cinnamenylacrylsaure Guanidin*, $C_{11}H_{10}O_2.CH_5N_3$, erhält man durch Kochen eines innigen Gemenges der Säure mit Guanidincarbonat mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler. Es wird filtrirt und das Filtrat nach dem Einengen und Erkalten mit Aether versetzt. Dabei fallen gelblichweisse, glänzende Krystallblättchen aus, das Salz schmilzt bei 220°, ist löslich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Petroläther. Versuche, dasselbe unter Abspaltung von Wasser in ein Guanidinderivat, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CONHNH_2NHCO$, zu verwandeln, waren resultatlos, da man dabei unter Zerstörung des Guanidins die freie Säure zurück erhielt.

I. 0,0999 g gaben 16 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.
II. 0,2382 g „ 37,1 ccm Stickgas „ 15° „ 758 mm Druck.
III. 0,1838 g „ 0,4230 CO_2 und 0,1060 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	62,61	—	—	62,77
H	6,53	—	—	6,53
N	18,03	18,19	18,20	—



(Geschlossen den 13. Mai 1908.)

Einlauf.

Mittheilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover:

I. Behrend, Robert, und Lohr, Friedr., Ueber Phenylhydrazone der Glucose.

II. Derselbe, und Beer, Karl, Ueber Trioxydihydromethyluracil.

III. Wutzner, Emil, Ueber Dimethylglycoluril.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

Fries, A., und Klostermann, W., Ueber die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und Cumarsäuren.

Derselbe, und Fickewirth, G., Ueber die Reduction von Cumarinen durch Zinkstaub in alkalischer Lösung.

Dieselben, Cumaron- und Hydrocumaronderivate aus Dimethylcumarin.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie des Prof. E. Beckmann in Leipzig:

IV. Scheiber, Joh., Ueber N-Alkylketoxime.

V. Derselbe, und Brandt, Paul, Ueber N-Alkylketoxime.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die N-Methylolverbindungen der Säureamide;

von *Alfred Einhorn*.

[Zweite Abhandlung.[1])]

(Mitbearbeitet von *Richard Feibelmann*, *Max Göttler*, *Alexander Hamburger* und *Eduard Sprüngerts*.)

(Eingelaufen am 23. Februar 1908.)

Um zu zeigen, dass die Reaction, welche von den Säureamiden zu deren N-Methylolverbindungen führt, eine ganz allgemeine ist, wurde noch eine Reihe aliphatischer Säureamide in den Kreis der Untersuchung gezogen und das in der ersten Abhandlung niedergelegte Material durch die Herstellung der N-Methylolverbindungen der Amide der Propion-Isobutter- und Dipropylessigsäure aus den Componenten in alkalischer Lösung ergänzt. Hierbei ergab sich, dass das Methylolpropionamid in Gegenwart von Alkali nach einiger Zeit von selbst in Methylolmethylenbispropionamid und bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäure in Methylenbispropionamid übergeht, während bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung Formylpropionamid, das ist Propionylaminoformaldehyd entsteht.

---

[1]) Erste Abhandlung, diese Annalen **343**, 207.

$$C_2H_5-CO-NH-CH_2OH \begin{cases} \text{Alkali} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5-CO-NH \\ C_2H_5-CO-N(CH_2OH) \end{matrix} \Big> CH_2 \\ \text{Säure} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5-CO-NH \\ C_2H_5-CO-NH \end{matrix} \Big> CH_2 \\ O \longrightarrow C_2H_5-CO-NH-CHO \end{cases}$$

Da es früher nicht gelungen war, aus dem Benzoësäuremonoäthylamid eine Methylolverbindung herzustellen, wurde der Versuch mit einem Aethylamid der aliphatischen Reihe, nämlich mit dem i-Valeräthylamid wiederholt, und verlief auch hier ergebnislos.

Die schon in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche über das N-Methyloldiäthylacetamid sind durch die Darstellung der Condensationsproducte mit Diäthylacetamid und Diäthylglycylamid ergänzt worden, wobei im ersten Falle verdünnte Salzsäure, im anderen concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benutzt und Methylenbisdiäthylacetamid und Diäthylacetylglycylmethylendiamin erhalten wurde:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big> CH-CO-NH.CH_2OH + H_2N-CO-CH \Big< \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} =$$

$$H_2O + CH_2 \Big< \begin{matrix} NH-CO-CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ NH-CO-CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big> CH-CO-NH-CH_2OH + H_2N-CO-CH_2-N(C_2H_5)_2 =$$

$$H_2O + CH_2 \Big< \begin{matrix} NH-CO-CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ NH-CO-CH_2-N(C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Diese Substanzen interessirten uns in physiologischer Beziehung; es zeigte sich jedoch, dass sie vollständig unwirksam sind.

Einem eingehenden Studium wurden die Methylolverbindungen des Urethans, des Harnstoffes und der substituirten Harnstoffe unterzogen, deren Darstellung meistens leicht gelingt, wenn man Barythydrat als Condensationsmittel benutzt und den Kunstgriff anwendet, das Erdalkali sofort unschädlich zu machen, sobald die Prüfung mit Tollens'scher Silberlösung anzeigt, dass die Methylolverbindung fertig gebildet ist. Das geschieht durch Einleiten von Kohlensäure, welche das Barythydrat in das unschädliche Carbonat überführt. Hierdurch wird verhindert, dass das Baryumhydroxyd auf die Methylolverbindungen weiter condensirend einwirkt, was sonst der Fall wäre.

Das Methylolurethan geht bei der Einwirkung von Alkalien in Methylolmethylendiurethan, mit Säuren in das schon von Conrad und Hock[2]) beschriebene Methylendiurethan über:

$$CO\begin{cases}OC_2H_5 \text{ ——— Alkali} \longrightarrow CH_2\begin{cases}NH-COOC_2H_5\\ N-COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2OH\end{cases}\\ NH-CH_2OH \text{ — Säure} \longrightarrow CH_2\begin{cases}NH-COOC_2H_5\\ NH-COOC_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

In einer besonderen Mittheilung[3]) wurde die Darstellung des Mono- und Dimethylolharnstoffes schon ausführlich beschrieben und gezeigt, dass das bei uneingeschränkter Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff in alkalischer Lösung entstehende Reactionsproduct keine einheitliche Verbindung und insbesondere auch nicht Dimethylolharnstoff ist, wie Goldschmidt, der Bearbeiter dieser Reaction, irrthümlich behauptet hat.

Während die von Goldschmidt untersuchte Substanz amorph, unschmelzbar und in kaltem Wasser unlöslich ist, krystallisirt der richtige Dimethylolharnstoff gut; er zeigt alle

---

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2206.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 24 (1908).

Kriterien einer einheitlichen Verbindung und ist in Wasser löslich.

Die beiden Methylolverbindungen des Harnstoffes gehen bei der Einwirkung von Alkalien, wie schon früher beschrieben wurde, in amorphe Condensationsproducte über, und mit *verdünnter* Mineralsäure liefert der Monomethylolharnstoff fast momentan ebenfalls ein flockiges, amorphes Condensationsproduct, der Dimethylharnstoff hingegen erst innerhalb einiger Stunden. Diese Producte sind jedoch ebensowenig wie die in alkalischer Lösung entstehenden identisch, sie stellen auch keine einheitlichen Verbindungen dar und bestehen wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer amorphen Substanzen.

Dem gegenüber verdient es Interesse, dass der Dimethylolharnstoff bei mehrwöchentlicher Einwirkung *concentrirterer* Salzsäure ein in prächtigen, lichtbrechenden, rhombischen Prismen krystallisirendes Salz einer in seideglänzenden Nädelchen krystallisirenden Base liefert, die wir noch nicht eingehend genug untersucht haben, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit angeben zu können. Nach den vorläufigen Resultaten scheint ihr die complicirte Formel $C_{18}H_{33}N_{13}O_{12}$ zuzukommen.

Beim systematischen Studium der Methylolverbindungen der alkylirten Harnstoffe ist es nicht geglückt, die Methylolverbindung des Monoäthylharnstoffes zu fassen. Statt derselben wurde fast bei allen Versuchen der Methylolmethylenbismonoäthylharnstoff,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}NH-CO-NH.C_2H_5\\ \underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{N}}\quad CO-NH.C_2H_5\end{matrix}\right.,$$

erhalten. Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die gesuchte Verbindung vorübergehend entsteht, sie fällt nur schneller einem weiteren Condensationsprozesse anheim als es gelingt sie zu isoliren.

Die Dimethylharnstoffe, sowohl der symmetrische als wie der unsymmetrische, bilden beide leicht Monomethylolverbin-

dungen, was bei ersterem um so bemerkenswerther ist, als es bisher nicht gelungen ist, aus Monoalkylamiden einbasischer Säuren Methylolverbindungen darzustellen.

$$CO\langle^{N(CH_3)_2}_{NH.CH_2OH} \qquad CO\langle^{NH.CH_3}_{N.CH_3.CH_2OH}.$$

Lässt man Formaldehyd in saurer Lösung auf die Dimethylharnstoffe einwirken, so erhält man die Methylenbisverbindungen des $\alpha\alpha$- resp. $\alpha\beta$-Dimethylharnstoffes:

$$CH_2\langle^{NH-CO-N(CH_3)_2}_{NH-CO-N(CH_3)_2} \qquad CH_2\langle^{N.CH_3-CO-NH.CH_3}_{N.CH_3-CO-NH.CH_3}$$

Aus dem Triäthylharnstoff, welcher durch Einwirkung von Diäthylcarbaminsäurechlorid auf Aethylamin dargestellt wurde, konnte eine Methylolverbindung nicht erhalten werden.

Vielleicht kann man in diesem refractären Verhalten und dem Ergebniss, dass der symmetrische Dimethylharnstoff nur eine Mono- und keine Dimethylolverbindung giebt, Argumente für die Pseudoform dieser Verbindungen erblicken.

$$HO.C\langle^{N.CH_3}_{NH.CH_3} \qquad HO.C\langle^{N.C_2H_5}_{N(C_2H_5)_2}.$$

Wie die übrigen Säureamide liefert auch der Harnstoff mit Formaldehyd und secundären Basen Condensationsproducte, von welchen die Diäthylamin- und Piperidinverbindung der $\alpha\beta$-Tetraäthyldiamidodimethylharnstoff und der $\alpha\beta$-Dipiperidyldimethylharnstoff, hergestellt wurden. Bei der physiologischen Untersuchung ergab sich, dass letztere Substanz sehr stark toxisch wirkt.

$$CO\langle^{NH-CH_2-N(C_2H_5)_2}_{NH-CH_2-N(C_2H_5)_2} \qquad CO\langle^{NH-CH_2-N.C_5H_{10}}_{NH-CH_2-N.C_5H_{10}}.$$

Mit derselben Leichtigkeit, mit der sich die Methylolbildung bei den Amiden der gewöhnlichen Säuren vollzieht, erhält man in der Regel auch die Methylolverbindungen der Amide der Alkoholsäuren, und zwar lagert sich an jede Amid-

gruppe ein Mol. Formaldehyd an. Dementsprechend wurde das Monomethylollactamid, das Dimethyloltartramid und das Trimethylolcitramid und von aromatischen Verbindungen das Monomethylolmandelsäureamid dargestellt.

$CH_3—CHOH—CO—NH.CH_2OH$,

$$\begin{array}{l} CHOH—CO—NH—CH_2OH \\ | \\ CHOH—CO—NH—CH_2OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—NH—CH_2OH \\ | \\ C\begin{array}{l}<OH \\ \diagdown CO—NH.CH_2OH\end{array} \\ | \\ CH_2—CO—NH—CH_2OH \end{array}$$

Bei der Milchsäure- und der Mandelsäureverbindung ist es hierbei zum ersten Male gelungen, unter Benutzung der von Hollandt und mir[4]) früher angegebenen Pyridinmethode die Methylolgruppe zu acyliren; wir erhielten nämlich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid die Dibenzoylverbindungen des Methylolmilch- und Mandelsäureamides,

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}O.OC\text{-}C_6H_5 \\ \quad\ | \\ \quad\ O—OC—C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2.O.OC\text{-}C_6H_5 \\ \quad\ | \\ \quad\ O—OC—C_6H_5 \end{array}$$

Aus dem Mandelsäureamid wurde mit Formaldehyd und Diäthylamin resp. Piperidin auch das Mandelsäurediäthylaminomethylamid und das Piperidylmethylamid dargestellt:

$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2$, $C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NC_5H_{10}$.

Bei der pharmakologischen Untersuchung des salzsauren Salzes der zuletzt erwähnten Base ergab sich, dass, wie so häufig, auch hier anästhesirende und mydriatische Wirkung vereint sind; indessen sind die Wirkungen nicht kräftig und anhaltend genug und ausserdem ist die Verbindung viel zu giftig, um praktisch verwendbar zu sein.

Da die Methylolverbindungen des Lactamides und Tartramides, welche circa 25 pC. Formaldehyd enthalten, leicht in grösseren Mengen herstellbar sind, wurden sie sowohl als die Methylolverbindungen des Harnstoffes, von welchen die Di-

[4]) Diese Annalen **301**, 95.

methylolverbindung sogar zur Hälfte aus Formaldehyd besteht, physiologisch geprüft.

Trotzdem in allen diesen Verbindungen der Formaldehyd nur locker gebunden ist und es sich auch herausstellte, dass ihnen als Harndesinficienten ein gewisser Werth nicht abzusprechen ist, so steht ihre Wirkung merkwürdiger Weise doch weit hinter der des Hexamethylentetramins zurück, welches den Formaldehyd in weit festerer Bindung enthält. Vom Hexamethylentetramin wurde festgestellt, dass es die Fähigkeit besitzt, sowohl mit den Halogenacetamiden als mit deren Methylolverbindungen Additionsproducte

$$(CH_2)_6N_4.X—CH_2—CO—NH_2 \text{ resp. } (CH_2)_6N_4.X—CH_2—CO—NH.CH_2OH$$

zu bilden. Diese Verbindungen, namentlich die Additionsproducte mit Methylolbrom- und Jodacetamid und weniger das mit Methylolchloracetamid haben die unangenehme Eigenschaft, die Schleimhäute zu reizen.

Vor anderen Säureamiden sind noch das der p-Chinolincarbonsäure und der Camphocarbonsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen worden.

Das p-Chinolincarbonsäureamid giebt in normaler Weise mit Formaldehyd die Methylolverbindung und wenn ausserdem noch Piperidin zugegen ist und unter den üblichen Bedingungen verfahren wird, das p-Chinolincarbonsäurepiperidylmethylamid.

Anders verhält sich hingegen das Camphocarbonsäureamid

Schon in der ersten Abhandlung[5]) wurde darauf hingewiesen, dass das ölige Reactionsproduct, welches bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamid in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht und das beim Verweilen an der Luft Formaldehyd abspaltet und in Monomethylolbenzamid übergeht, höchst wahrscheinlich die Dimethylolverbindung des Benzamides darstellt. Beim Camphocarbonsäureamid begegnen wir zum ersten Male einer festen krystallisirten Dimethylolverbindung, welche beim Erhitzen den addirten Formaldehyd wieder ab-

---

[5]) Diese Annalen 343, 224.



spaltet und über deren Constitution kein Zweifel bestehen kann, da es an der Hand der Pyridinmethode gelingt, sie in die Dibenzoylverbindung überzuführen:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH-CO-N\begin{cases}CH_2OH\\ CH_2OH\end{cases} \\ | \\ CO \end{cases}.$$

Im Besitze einer grösseren Menge Camphocarbonsäure wurde, wie hier eingeschaltet sei, auch versucht einen basischen Ester dieser Säure herzustellen. Als zu dem Zwecke der Camphocarbonsäurechloräthylester, welcher durch Verestern der Säure mit Aethylenchlorhydrin leicht zugänglich ist, mit Diäthylamin und Piperidin umgesetzt wurde, entstand jedoch hauptsächlich das Diäthylamid resp. Piperidid der Säure und es wurden nur geringe Mengen Ester gebildet. Der Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester,

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH-COO.CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO \end{cases},$$

lässt sich indessen leicht durch directe Veresterung der Säure mit Diäthylaminoäthanol und Salzsäure in Chloroformlösung gewinnen.

Brühl[6]) hat früher angegeben, dass nach R. Gottlieb's Untersuchungen die Camphocarbonsäureester noch einen gewissen, wenn auch nicht gerade starken Grad von Kampherwirkung zeigen, bei Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester, der als wasserlösliches salzsaures Salz zur Untersuchung gelangte, ist diese Wirkung jedoch gänzlich erloschen.

Condensirt man mit alkoholischer Salzsäure Methylolchloracetamid und β-Naphtol, so entsteht das β-Oxy-α-naphtochloracetylbenzylamin, dass in methylalkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat in den Methyläther übergeht, welchen man auch bei der Einwirkung von Methylolchloracetamid auf den β-Naphtolmethyläther leicht erhält.

Kocht man diese Chloracetylverbindungen mit einem Ge-

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3517 (1902).

misch von concentrirter wässeriger und alkoholischer Salzsäure, so spalten sie die Chloracetylgruppe ab und gehen in β-Oxy- resp. β-Methoxy-α-naphtobenzylamin über, z. B.

$$CH_2Cl-CO-NH-CH_2OH + HO\text{-}C_{10}H_7 =$$

$$H_2O + CH_2Cl-CO-NH-CH_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}HO$$

$$CH_2Cl-CO-NH-CH_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}HO + H_2O =$$

$$CH_2Cl-COOH + H_2N-CH_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}HO.$$

Das β-Oxy-α-naphtobenzylamin hat Mario Betti[7]) schon vor einiger Zeit durch Reduction des Condensationsproductes aus β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}CH_2-N\langle{}^{O}_{CH_2}\\ OH\end{cases},$$

mit Zink und Salzsäure dargestellt.

Aus den Ueberschriften im experimentellen Theile ist die Antheilnahme meiner Herren Mitarbeiter an der Bearbeitung der einzelnen Kapitel dieser Abhandlung ersichtlich.

---

7) Gazz. chim. ital. 36, I, 388.

Experimenteller Theil.

Ueber die N-Methylolverbindungen einiger aliphatischer Säureamide und Harnstoffe;

von *Alfred Einhorn* und *Alexander Hamburger*.

N-Methylolpropionamid, CH_3-CH_2-CO-NH.CH_2OH.

In eine Lösung von 2 g Baryumhydroxyd in 21,98 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. trägt man 20 g Propionamid ein und erwärmt circa drei Minuten gelinde auf dem Wasserbade. Schon nach kurzer Zeit lässt sich dann in der klaren Flüssigkeit mit Tollens'scher Silberlösung freier Formaldehyd nicht mehr nachweisen. Man leitet nun Kohlensäure ein, filtrirt das entstandene Baryumcarbonat ab und dunstet das Filtrat im Vacuum ein, wobei sich das Methylolpropionamid abscheidet, welches aus Essigäther in centimeterlangen, farblosen Prismen krystallisirt und bei 64° schmilzt. Die Verbindung, welche in 90 pC. der theoretischen Menge erhalten wird, ist hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Methylalkohol leicht, schwerer in Essigester und nicht in Aether, Gasolin und kaltem Benzol löslich, beim Erhitzen für sich und in Lösungsmitteln spaltet sie Formaldehyd ab und Tollens'sche Silberlösung reducirt sie erst nach einigen Minuten.

0,1606 g gaben 0,2748 CO_2 und 0,1279 H_2O.

0,1828 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 18,5° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9O_2N$	Gefunden
C	46,56	46,61
H	8,79	8,90
N	13,62	13,55

N-Methylolmethylenbispropionamid,

$$C_2H_5—CO—\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{N}}—CH_2—NH—CO—C_2H_5$$

In dieses Condensationsproduct geht das Methylolpropionamid in alkalischer Lösung allmählich von selbst über, was

zuerst beobachtet wurde, als wir anfangs zur Darstellung des N-Methylolpropionamids als Condensationsmittel kohlensaures Kali benutzten und die alkalische Flüssigkeit im Exsiccator eindunsten liessen; es resultirte hierbei ein flüssiges Gemisch beider Methylolverbindungen. Zur Darstellung des N-Methylolmethylenbispropionamides erwärmt man unter Ersatz des verdunsteten Wassers eine wässrige Lösung von 2 g Methylolpropionamid und 0,5 g Kaliumcarbonat circa fünf Stunden in einem offenen Gefässe auf dem Wasserbade, dunstet den syrupösen Rückstand dann im Exsiccator völlig zur Trockne ein, extrahirt mit Essigäther und krystallisirt das beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rohproduct aus Aether um, aus dem sich das N-Methylolmethylenbispropionamid in kleinen, glänzenden Rhomben absetzt. Es schmilzt bei 76—77°.

Die neue Verbindung unterscheidet sich vom Methylolpropionamid durch die Löslichkeit in Aether, Benzol und Chloroform, ferner durch die Festigkeit, mit welcher der Formaldehyd gebunden ist und die Resistenz gegen Tollens'sche Silberlösung. Man kann sie auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmen und in wässriger Lösung kochen, ohne dass der Aldehyd abgespalten wird, Tollens'sche Lösung reducirt sie erst nach 33 Minuten, während mit Methylolformamid schon nach sieben Minuten Metall abgeschieden wird.

0,1944 g gaben 0,3630 CO_2 und 0,1508 H_2O.

0,1987 g „ 27,3 ccm Stickgas bei 16,5° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_3N_2$	Gefunden
C	51,01	50,93
H	8,57	8,68
N	14,92	14,97

Methylenbispropionamid,

C_2H_5-CO-NH-CH_2-NH.CO-C_2H_5.

In eine Lösung von Methylolpropionamid, welche man durch gelindes Erwärmen von 5 g Propionamid mit 5,5 ccm Form-

aldehyd von 37,4 pC. und 0,5 g Pottasche herstellt, trägt man 5 g Propionamid ein, säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schwach an und erwärmt auf 40—50°; hierbei erstarrt die Masse nach spätestens einer halben Stunde zu einem Krystallbrei von 8,5 g Methylenbispropionamid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol oder Essigester in seideglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 201° und ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol.

Man erhält die Verbindung auch in geringer Menge beim Erhitzen des Methylolpropionamides, in circa 40-procentiger Ausbeute beim Ansäuern einer wässrigen Lösung derselben mit Mineralsäure, und bei der Condensation von Propionamid mit der berechneten Menge Formaldehyd in wässriger Lösung in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure sogar in annähernd 75 pC. der theoretischen Menge.

0,2040 g gaben 0,3983 CO_2 und 0,1650 H_2O.
0,2173 g „ 35 ccm Stickgas bei 17° und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2N_2$	Gefunden
C	53,10	53,25
H	8,92	9,05
N	17,75	17,74

Das Methylenbispropionamid wird weder beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure noch beim Erwärmen mit Brom verändert.

N-Formylpropionamid (Propionylamidoformaldehyd).

C_2H_5-CO-NH.CHO.

Diese Verbindung lässt sich durch Oxydation des Methylolpropionamides mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung darstellen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die Methylolverbindung unter dem Einflusse der Mineralsäure schnell in Methylenbispropionamid und das Formylpropionamid leicht unter Abspaltung der Formylgruppe von dem Oxydationsgemisch in Formamid übergeführt wird.

Diese Klippen lassen sich bis zu einem gewissen Grade vermeiden, wenn man die Reaction bei niedriger Temperatur ausführt, und die Formylverbindung gleich im Entstehungszustande der Oxydationsflüssigkeit durch Extraction mit Benzol entzieht, in welchem Propionamid und Methylenbispropionamid, im Gegensatze zum Formylpropionamid, unlöslich sind.

Man löst 2 g Methylolpropionamid in wenigen Tropfen Wasser auf, giebt dazu 50 ccm Benzol und fügt unter Kühlung und kräftigem Schütteln des Gefässes innerhalb einer Viertelstunde nach und nach 14 g einer Lösung von 92 g Natriumbichromat, 50 g concentrirter Schwefelsäure und 270 g Wasser hinzu, dann schüttelt man die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde auf der Maschine, lässt das Benzol ab, extrahirt noch zwei Mal mit demselben Lösungsmittel und repetirt unter erneuter Zugabe von Benzol mit weiteren 14 g des Oxydationsgemisches den ganzen Prozess noch einmal.

Die vereinigten Benzolauszüge hinterlassen nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum 0,95 g N-Formylpropionamid als gelblich gefärbtes Oel, welches bald erstarrt und zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt wird, aus dem es sich in prismatischen Nadeln abscheidet.

Die Verbindung schmilzt bei 65°, also auffallender Weise nur 1° höher wie das Methylolpropionamid; beim Erhitzen spaltet sie ein Gas ab und ist in Wasser, Alkohol, Essigester und Aether leicht, in Gasolin schwer löslich; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht Formylphenylhydrazin vom Schmelzp. 142°.

0,1388 g gaben 0,2427 CO_2 und 0,0884 H_2O.
0,1269 g „ 16 ccm Stickgas bei 16° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N$	Gefunden
C	47,48	47,69
H	6,98	7,12
N	13,88	13,83



N-Methylolisobutyramid, $(CH_3)_2CH\text{-}CO\text{-}NH.CH_2OH$.

Zur Lösung von 0,3 g Barymhydroxyd in 3,7 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. giebt man 4 g Isobutyramid, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, bis sich dasselbe aufgelöst hat, leitet in die Flüssigkeit Kohlensäure ein, entfernt den abgeschiedenen kohlensauren Baryt, dunstet das Filtrat im Vacuum ein, löst den Rückstand in Essigäther und fügt Gasolin hinzu, es scheidet sich dann das N-Methylolisobutyramid in feinen, seideglänzenden Nadeln ab; es schmilzt bei 77° und ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther und nicht in Gasolin löslich.

0,1775 g gaben 0,3365 CO_2 und 0,1542 H_2O.
0,1866 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 20,5° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_{11}O_2N$	Gefunden
C	51,28	51,70
H	9,40	9,71
N	11,97	11,94

Diäthylacetamid.

Fischer und Dilthey[8]) haben diese Verbindung durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Diäthylmalonsäure im Druckrohre dargestellt, zweckmässiger ist es jedoch, wie folgt zu verfahren:

45 g technische Diäthylmalonsäure und 27,5 g Phosphortrichlorid werden unter Rückfluss allmählich auf 190° erhitzt, wobei etwa nach $^1/_2$ Stunde die Entwickelung von Salzsäure und Kohlensäure aufhört, dann hält man die Reactionsmasse noch kurze Zeit im Sieden und hat dann die Diäthylmalonsäure vollständig in das Chlorid der Diäthylessigsäure übergeführt. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und unter starker Kühlung und Umrühren mit der Turbine in 500 ccm feuchten mit Ammoniak gesättigten Aether eingetropft, in den man

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 853.

auch während des Prozesses noch Ammoniak einleitet. Hierbei fällt die Hauptmenge der Reactionsmasse aus, die man abfiltrirt, während sich der Rest nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels aus dem Filtrat abscheidet. Das gesammte Rohproduct kocht man schliesslich mit 300 g Benzol mehrmals aus und erhält dann beim Abkühlen 26,5 g Diäthylacetamid. Die Methylolverbindung[9]) dieses Amids wurde schon in der ersten Abhandlung beschrieben.

Methylenbisdiäthylacetamid,

$CH(C_2H_5)_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)_2$.

Giebt man sechs Tropfen verdünnte Salzsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung von je 1 g Diäthylacetamid und dessen Methylolverbindung und erwärmt auf dem Wasserbade, so erstarrt die Masse zum Methylenbisdiäthylacetamid, welches aus Sprit oder Essigester in verfilzten Nädelchen krystallisirt und bei 235° schmilzt. Ausbeute 1,4 g.

0,1834 g gaben 0,4308 CO_2 und 0,178 H_2O.
0,1849 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 16° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{26}O_2N_2$	Gefunden
C	64,39	64,06
H	10,81	10,86
N	11,59	11,45

Diäthylacetyl-diäthylglycylmethylendiamin,

$(C_2H_5)_2NCH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)_2$.

In eine mit Eis gekühlte Lösung von 7,8 g Diäthylglycylamid[10]) in 60 g concentrirter Schwefelsäure trägt man allmählich 8,8 g Methyloldiäthylacetamid ein und rührt um, wobei unter spontaner Erwärmung eine schwach gelb gefärbte Lösung

[9]) Diese Annalen **343**, 270.

[10]) Das Diäthylglycylamid entsteht bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Chloracetamid, es krystallisirt aus Essigäther in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 77° und ist in Wasser sehr leicht löslich.



entsteht, die man nach circa 12 Stunden auf Eis giesst, dann wird die Säure mit Natronlauge abgestumpft und die Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt. Hierbei fällt neben reichlichen Mengen anorganischer Salze in weissen Flocken ein Basengemenge aus; man nimmt dasselbe in Aether auf, filtrirt dann die alkalische Flüssigkeit, um die anorganischen Salze zu entfernen und extrahirt noch fünfmal mit Aether. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand erstarrt jetzt beim Abkühlen zu einem Krystallkuchen, den man mit Wasser digerirt, um die eine Base, das nicht in Reaction getretene Diäthylglycocoll, zu entfernen und dann aus Gasolin umkrystallisirt, aus dem sich das Diäthylacetylglycylmethylendiamin in prismatischen Blättchen abscheidet. Dasselbe schmilzt bei 78—79° und ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln und in Säuren leicht löslich.

Die Basicität der Verbindung ist nur gering, ihre Lösungen in verdünnten Säuren trüben sich schon bei gelindem Erwärmen, indem die freie Base aus ihnen wieder ausfällt.

0,1463 g gaben 0,3271 CO_2 und 0,1394 H_2O.
0,1542 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 19,5° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{27}O_2N_3$	Gefunden
C	60,62	60,98
H	10,57	10,66
N	16,37	16,47

N-Methyloldipropylacetamid, $(C_3H_7)_2CH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2OH$.

Löst man 3 g Dipropylacetamid und 1 g Barythydrat in 15 ccm Formaldehydlösung unter gelindem Erwärmen auf, so scheiden sich beim Erkalten 3,1 g der Methylolverbindung als Krystallbrei ab. Die Verbindung wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in absolutem Alkohol aufgelöst und aus demselben wieder mit Wasser ausgespritzt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt, aus dem sie sich in verfilzten, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 117° abscheidet. Beim Erhitzen

spaltet sie Formaldehyd ab und mit Tollens'scher Silberlösung reagirt sie nach einigen Minuten unter Bildung eines Silberspiegels; von den meisten anderen Methylolverbindungen der Fettreihe unterscheidet sie sich durch die Unlöslichkeit in Wasser.

0,1656 g gaben 0,3790 CO_2 und 0,1669 H_2O.
0,1425 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 22° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{19}O_2N$	Gefunden
C	62,36	62,42
H	11,06	11,27
N	8,10	8,33

Isovaleräthylamid, $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH.C_2H_5$.

Eine Lösung von 4,5 g Monoäthylamin in 20 ccm Wasser überschichtet man mit einer Solution von 5 g Isovalerylchlorid in 20 ccm Aether, fügt unter starker Kühlung eine Lösung von 2,3 g Aetznatron in 30 ccm Wasser hinzu und schüttelt die Flüssigkeit so lange, bis der Geruch des Chlorides verschwunden ist, dann hebt man die Aetherschicht ab, sättigt die schwach alkalische wässrige Flüssigkeit mit Kochsalz und entzieht ihr den Rest des Aethylamides durch fünfmaliges Ausziehen mit Aether.

Die vereinigten Aetherextracte hinterlassen beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Oel, welches im Vacuum destillirt wird, wobei man unter 20 mm Druck 5 g Isovaleräthylamid vom Siedep. 121° erhält. Dasselbe erstarrt beim Abkühlen und schmilzt schon zwischen 20—30° wieder.

0,2031 g gaben 0,4846 CO_2 und 0,2129 H_2O.
0,1255 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{15}ON$	Gefunden
C	65,04	65,07
H	11,70	11,72
N	10,87	10,71

In Uebereinstimmung mit den früher beim Benzäthylamid

gemachten Erfahrungen ist es nicht gelungen, aus dem Isovaleräthylamid eine Methylolverbindung darzustellen.

Methylolurethan, $CH_2OH.NH\text{-}CO\text{-}OC_2H_5$.

10 g fein gepulvertes Aethylurethan werden mit einer Lösung von 0,3 g Barythydrat in 3 g Wasser übergossen und 2,7 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. hinzugefügt; sobald mit Tollens'scher Lösung freier Formaldehyd nicht mehr nachweisbar ist, leitet man Kohlensäure in die Flüssigkeit ein, filtrirt den entstandenen kohlensauren Baryt ab und dunstet das Filtrat im Vacuum ein. Es hinterbleibt dann ein farbloser Syrup, der auch bei längerem Verweilen im Exsiccator nur theilweise zu derben farblosen Krystallen erstarrt, welche man von dem Syrup durch Aufstreichen auf eine poröse Platte trennt und schliesslich in Aether auflöst, aus dem sie sich auf Zusatz von Gasolin wieder in derben, rosettenförmig gruppirten, rhombischen Prismen abscheiden. Das Methylolurethan, welches auf diese Weise in circa 60 pC. der theoretischen Menge erhalten wird, schmilzt bei 53° und spaltet beim Erhitzen für sich und in wässriger Lösung Formaldehyd ab; es ist in Alkohol, Aether und Essigäther löslich, nicht aber in Gasolin. Fügt man zur wässrigen Lösung der Methylolverbindung verdünnte Salzsäure, so scheidet sich allmählich das schon von Conrad und Hock hergestellte Methylendiurethan ab, während auf Zusatz von Alkalien sehr schnell dessen Methylolverbindung entsteht.

0,1322 g gaben 0,1948 CO_2 und 0,0909 H_2O.

0,2077 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 19° und 706 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9O_3N$	Gefunden
C	40,30	40,19
H	7,61	7,69
N	11,79	11,74

N-Methylolmethylendiurethan,

$$COOC_2H_5—N—CH_2—NH—COOC_2H_5.$$
$$|$$
$$CH_2OH$$

10 g Aethylurethan erwärmt man mit einer Lösung von 0,9 g Pottasche in 9 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. circa drei Minuten gelinde auf dem Wasserbade, dunstet die Flüssigkeit im Exsiccator ein und extrahirt den festen Rückstand mit heissem Benzol, wobei das Kaliumcarbonat zurückbleibt und das N-Methylolmethylendiurethan in Lösung geht. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theile in kleinen Prismen aus, der Rest jedoch erst auf Zusatz von Gasolin zur Benzollösung.

Das N-Methylolmethylendiurethan schmilzt bei 68—69° und spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab; es ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther und nicht in Gasolin löslich. Tollens'sche Lösung reducirt es nach einiger Zeit.

0,2029 g gaben 0,3255 CO_2 und 0,1353 H_2O.
0,2038 g „ 0,3281 CO_2 „ 0,1358 H_2O.
0,2022 g „ 24,1 ccm Stickgas bei 18° und 710,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_5N_2$	Gefunden	
C	43,60	43,75	43,91
H	7,32	7,46	7,45
N	12,75	12,85	—

Methylolverbindungen der Harnstoffe.

An anderer Stelle[11]) haben wir bereits mitgetheilt, dass es gelingt, sowohl die Mono- als wie die Dimethylolverbindung des Harnstoffs herzustellen, wenn man die entsprechenden Mengen Formaldehyd auf Harnstoff in Gegenwart von Baryumhydroxyd einwirken lässt.

Der *N-Monomethylolharnstoff*, $NH_2CO-NH.CH_2OH$, krystal-

---

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 24 (1908).

lisirt aus Sprit in zu Rosetten vereinigten Prismen und schmilzt bei 111⁰.

Der *N-Dimethylolharnstoff*, $CH_2OH.NH-CO-NH.CH_2OH$, bildet Prismen oder glänzende Blättchen und schmilzt, nachdem er schon vorher zusammensintert, bei 128⁰ zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 137—138⁰ wieder zu einem amorphen, weissen Körper erstarrt, der sich bei circa 260⁰ zersetzt. Fügt man zu den wässrigen Lösungen dieser Verbindungen *verdünnte Salzsäure*, so liefert die Monomethylolverbindung fast momentan die Dimethylolverbindung, hingegen erst nach einigen Stunden einen amorphen, weissen Niederschlag. Diese amorphen Substanzen sind in organischen Solventien unlöslich, sie lösen sich aber in concentrirten Mineralsäuren und zersetzen sich beide bei circa 260⁰ unter Bräunung, sie wurden nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether als Rohproducte analysirt, wobei sich herausstellte, dass die Verbindungen nicht identisch und wahrscheinlich Gemenge mehrerer amorpher Substanzen sind.

Der amorphe Körper aus Monomethylolharnstoff gab C 37,10, 36,72; H 5,90, 6,15 und N 30,95 pC., der aus Dimethylolharnstoff C 34,41, H 6,19, C 35,03 pC.

Unterwirft man den Dimethylolharnstoff der Einwirkung concentrirter Salzsäure, so erfolgt die Reaction anders als wie mit verdünnter Säure und führt schliesslich zu einer krystallisirten Verbindung. Zur Darstellung derselben fügt man unter Umschütteln zu einer Lösung von 10 g N-Dimethylolharnstoff in 30 ccm Wasser so lange concentrirte Salzsäure, bis sich der zuerst entstehende käsige Niederschlag wieder auflöst, wozu etwa 70 ccm 38-procentige Salzsäure erforderlich sind, erst nach etwa drei Wochen beginnt dann die Abscheidung stark lichtbrechender, rhombischer Prismen, deren Menge allmählich zunimmt und nach weiteren drei Wochen circa 4 g beträgt; die Krystalle werden nun abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Hierbei zeigt es sich, dass die neue Verbindung sehr unbeständig ist; schon beim Trennen

von der sauren Mutterlauge werden die glashellen Krystalle sofort trübe und beim Waschen mit Wasser ganz undurchsichtig. Löst man dieselben wieder in concentrirter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und fügt Soda oder Natronlauge hinzu, so fällt eine Base in Form eines flockigen, aus prismatischen Nädelchen bestehenden Niederschlages aus.

Als dieselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst wurde, schied sich beim Erkalten ein Chlorhydrat I in irisirenden rautenförmigen Blättchen ab, welches sich bei vorsichtigem Erwärmen aus Wasser umkrystallisiren lässt, an der Luft beständig ist und erst beim Trocknen im Exsiccator Salzsäure abspaltet. Löst man dieses Chlorhydrat I oder die freie Base in warmer concentrirter Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten die stark lichtbrechenden, rhombischen Prismen des ursprünglichen Reactionsproductes aus, das offenbar ein säurereicheres Chlorhydrat II der Base ist.

Da für die freie Verbindung ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden wurde, haben wir sie für die Analyse aus dem mehrfach umkrystallisirten Chlorhydrat I mit Soda abgeschieden und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, wobei wir sie in weissen, seideglänzenden Nädelchen, die bei 250° noch nicht schmelzen, erhielten.

0,1075 g gaben 0,1360 CO_2 und 0,0518 H_2O.
0,1141 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 12° und 728 mm Druck.
0,1110 g „ 28,5 ccm Stickgas „ 12° „ 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_{12}N_{18}$	Gefunden	
C	34,63	34,50	—
H	5,40	5,39	—
N	29,26	29,13	28,97

Die gefundenen Werthe weisen auf die complicirte empirische Formel $C_{18}H_{33}N_{18}O_{12}$ hin. Jedoch ist die Untersuchung der Verbindung noch keineswegs weit genug vorgeschritten, um diese Formel mit einiger Sicherheit aufstellen zu können, wir behalten uns das weitere Studium der Substanz vor.

Einwirkung von Formaldehyd auf Monoäthylharnstoff.

Als wir Formaldehyd in Gegenwart von Barythydrat auf Monoäthylharnstoff einwirken liessen und das Condensationsmittel alsbald wieder mit Kohlensäure ausfällten, ist es trotz mannigfaltiger Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht gelungen, die Methylolverbindung des Monoäthylharnstoffs zu fassen, hingegen erhielten wir häufig die Methylolverbindung des Methylenbismonoäthylharnstoffs, welche offenbar sehr leicht aus der sich intermediär wohl immer bildenden Methylolverbindung des Monoäthylharnstoffs entsteht.

N-Methylolmethylenbismonoäthylharnstoff,

$$NH.C_2H_5—CO—\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{N}}—CH_2—NH—CO—NH.C_2H_5.$$

Am reinsten wird diese Verbindung erhalten, wenn man 4 g Monoäthylharnstoff und 0,1 g Baryumhydroxyd in 5,4 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. unter gelindem Erwärmen auflöst und die Flüssigkeit im Exsiccator eindunstet, wobei sie allmählich zu einem syrupösen Brei kleiner Nädelchen erstarrt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Substanz in ziemlich grossen, seideglänzenden Nadeln, sie schmilzt bei 168—170° unter Zersetzung und spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab, in Wasser ist sie leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,1008 g gaben 0,1634 CO_2 und 0,0764 H_2O.

0,1066 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 12,5° und 730 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{18}O_3N_4$	Gefunden
C	43,98	44,21
H	8,30	8,48
N	25,73	25,86

Methylenbismonoäthylharnstoff,

$$NH.C_2H_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH.C_2H_5.$$

Fügt man einen Tropfen concentrirte Salzsäure zu einer warmen Lösung von 2 g Monoäthylharnstoff in 0,9 ccm Formal-

dehyd von 37,4 pC., so beginnt fast momentan eine Reaction und die Flüssigkeit erstarrt unter starker Wärmeentwickelung breiartig zum Methylenbismonoäthylharnstoff, welchen man abfiltrirt, mit Aceton wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er sich in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 204° abscheidet. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, Essigester, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser und hat basische Eigenschaften. Von Säuren wird sie leicht gelöst und mit Soda wieder gefällt, sie giebt ein Pikrat, welches aus der Lösung in Essigester auf Zusatz von Aether in kleinen, verfilzten, rothgelben Nädelchen krystallisirt und bei 115—116° schmilzt.

0,0987 g gaben 0,1628 CO_2 und 0,0788 H_2O.
0,1795 g „ 48,6 ccm Stickgas bei 13° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_4$	Gefunden
C	44,68	44,98
H	8,51	8,93
N	29,79	30,20

N-Methylol-αα-dimethylharnstoff, $CH_2OH.NH\text{-}CO\text{-}N(CH_3)_2$.

Zu 10 g *αα*-Dimethylharnstoff giebt man eine Lösung von 0,5 g Barythydrat in der eben ausreichenden Menge Wasser und tropft allmählich 9,1 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. hinzu, erwärmt etwa drei Minuten gelinde und fällt, sobald mit Tollens'cher Silberlösung freier Formaldehyd nicht mehr nachzuweisen ist, mit Kohlensäure den Baryt aus, dunstet die zuvor filtrirte Flüssigkeit im Exsiccator ein und extrahirt den Rückstand mit warmem Essigester und etwas Alkohol. Engt man die Lösung nun im Vacuum ein, so erhält man circa 10 g rohen N-Methylol-*αα*-dimethylharnstoff, welcher zur vollständigen Reinigung noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt wird und sich daraus in Täfelchen abscheidet, während er aus Essigester in ziemlich langen Nadeln ausfällt. Die Verbindung schmilzt bei 110° und spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

0,1827 g gaben 0,2739 CO_2 und 0,1436 H_2O.
0,1728 g „ 37,77 ccm Stickgas bei 17° und 712,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_2$	Gefunden
C	40,62	40,89
H	8,53	8,79
N	23,77	23,70

Methylenbis-αα-dimethylharnstoff,

$N(CH_3)_2$-CO-NH-CH_2-NH-CO-$N(CH_3)_2$.

Eine concentrirte wässrige Lösung von 2 g *αα*-Dimethylharnstoff versetzt man mit 0,9 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. und 1 ccm verdünnter Salzsäure und lässt die Substanzen in einem geschlossenen Gefässe acht Tage auf einander einwirken, bevor man die Flüssigkeit im Vacuum eindunstet und den Rückstand schliesslich umkrystallisirt. Zu dem Zweck wird dieselbe mit viel Essigester und der zum Lösen in der Wärme eben ausreichenden Menge Chloroform übergossen und so lange gekocht, bis sich genügend Chloroform, in dem die Verbindung äusserst leicht löslich ist, verflüchtigt hat, dass schon in der Wärme die Abscheidung von Krystallen beginnt. Dann lässt man erkalten, wobei sich der Methylenbis-*αα*-dimethylharnstoff vollständig in kurzen, prächtig ausgebildeten, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 183,5—184° abscheidet.

In der Mutterlauge ist noch ein anderer Körper enthalten, der auf Zusatz von Aether oder Essigester in feinen, weissen Nadeln ausfällt und nicht weiter untersucht wurde.

Der Methylenbis-*αα*-dimethylharnstoff ist in Chloroform sehr leicht, ziemlich leicht in Aceton, leicht in Alkohol und Wasser und nicht in Aether und Benzol löslich.

0,2186 g gaben 0,3574 CO_2 und 0,1688 H_2O.
0,1898 g „ 52,6 ccm Stickgas bei 21° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_4$	Gefunden
C	44,62	44,59
H	8,56	8,64
N	29,83	29,89

N-Methylol-αβ-dimethylharnstoff, $CH_2OH\text{-}N.CH_3\text{-}CO\text{-}NH.CH_3$.

Man giebt nach einander eine Lösung von 0,05 g Barythydrat in 1 ccm Wasser und 0,9 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. zu 2 g symmetrischem Dimethylharnstoff, erwärmt kurze Zeit gelinde und fällt, nachdem die Reaction beendet ist, wovon man sich durch die Probe mit Tollens'scher Silberlösung überzeugt, das Condensationsmittel mit Kohlensäure aus, dunstet die Flüssigkeit im Exsiccator ein und löst den Rückstand in heissem Essigester auf, aus dem sich beim Erkalten 1,9 g N-Methylol-αβ-dimethylharnstoff in Prismen vom Schmelzp. 92° bis 93° abscheiden.

Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab, sie reducirt Tollens'sche Silberlösung ziemlich schnell und ist hygroskopisch; in Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aceton, Essigester und Chloroform etwas weniger und in Aether und Benzol nicht löslich.

0,1985 g gaben 0,2933 CO_2 und 0,1527 H_2O.
0,1933 g „ 42,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_2$	Gefunden
C	40,62	40,30
H	8,53	8,61
N	23,77	23,77

Methylenbis-αβ-dimethylharnstoff,
$NH.CH_3\text{-}CO\text{-}N.CH_3\text{-}CH_2\text{-}N.CH_3\text{-}CO\text{-}NH.CH_3$.

Auf eine Lösung von 2 g symmetrischen Dimethylharnstoff in 0,9 ccm Formaldehyd von 37,4 pC. lässt man zwei Tropfen verdünnte Salzsäure 24 Stunden einwirken, dunstet die Flüssigkeit im Exsiccator ein und krystallisirt den Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Essigester um; es scheidet sich dann der Methylenbis-αβ-dimethylharnstoff in Prismen vom Schmelzp. 149—151° ab.

0,1893 g gaben 0,3079 CO_2 und 0,1465 H_2O.
0,1360 g „ 38,2 ccm Stickgas bei 22° und 717,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_4O_2$	Gefunden
C	44,62	44,36
H	8,56	8,66
N	29,83	29,97

Triäthylharnstoff.

Der zu unseren Versuchen dienende Triäthylharnstoff wurde nicht nach Würtz[12]), sondern folgendermassen dargestellt: Man tropft unter Umschütteln und guter Kühlung eine Lösung von 7,7 g Diäthylcarbaminsäurechlorid in 30 ccm Aether zu 5,2 g Aethylamin, welche ebenfalls in 30 ccm Aether gelöst sind. Hierbei scheidet sich schon bald salzsaures Aethylamin ab und schliesslich ist die Flüssigkeit fast vollständig erstarrt; man lässt die Reactionsmasse dann noch zwei Tage stehen, fügt Essigester hinzu, erwärmt und filtrirt von den Krystallen ab, die man nun noch einige Male mit kochendem Essigäther auszieht. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterlassen die vereinigten Extracte 7,8 g fast reinen Triäthylharnstoff, der aus Gasolin in derben Prismen krystallisirt und bei 65° schmilzt.

Alle Bemühungen, den Triäthylharnstoff mit Formaldehyd in saurer oder alkalischer Lösung zu condensiren, führten nicht zum Ziele, stets wurde das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

---

[12]) Repert. chimie pure 4, 199 (1862).

Condensationsproducte aus Harnstoff, Formaldehyd und secundären Basen;

von *Alfred Einhorn* und *Eduard Spröngerts*.

αβ-Tetraäthyldiamidodimethylharnstoff,

$N(C_2H_5)_2$-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-$N(C_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung von 5 g Harnstoff in heissem Wasser giebt man 12,2 g Diäthylamin und 14 g Formaldehyd von 35,66 pC., wobei sich die Flüssigkeit trübt, die man nun noch 10 bis 15 Minuten unter Rückfluss kocht und 24 Stunden verschlossen stehen lässt. Nach dieser Zeit hat sich ein Oel gebildet, das man mit festem kohlensaurem Kali vollständig abscheidet und in Aether aufnimmt, es bleibt dann beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum der *αβ*-Tetraäthyldiamidodimethylharnstoff in 85 pC. der theoretischen Menge als hellgelbes, basisches Oel zurück. Dasselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und im Vacuum zersetzt es sich und mit Halogenwasserstoffsäuren u. s. w. liefert es keine krystallisirenden Salze, hingegen giebt es ein Dipikrat, welches sich aus Aceton umkrystallisiren lässt und bei 145—147° schmilzt.

0,2123 g gaben 0,3134 CO_2 und 0,0933 H_2O.
0,1927 g „ 34,2 ccm Stickgas bei 12° und 733 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{32}N_{10}O_{15}$	Gefunden
C	40,12	40,38
H	4,65	4,88
N	20,35	20,34

αβ-Dipiperidyldimethylharnstoff,

NC_5H_{10}-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-NC_5H_{10}.

Lässt man 5 g Harnstoff, 14,2 g Piperidin und 14 g Formaldehyd von 35,66 pC. in der gleichen Weise auf einander einwirken, wie es bei der Darstellung der vorhergehen-

den Verbindung geschah und extrahirt das durch Sättigen der Reactionsflüssigkeit mit Pottasche vollständig abgeschiedene Oel mit Chloroform, so hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung im Vacuum der $\alpha\beta$-Dipiperidyldimethylharnstoff als weisse Krystallmasse. Die Verbindung, welche in 60 pC. der theoretischen Menge entsteht, scheidet sich aus Essigester in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 136° ab; sie ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, schwerer in Aether und Essigäther.

0,2648 g gaben 0,5936 CO_2 und 0,2413 H_2O.
0,2855 g „ 57,8 ccm Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{26}ON_4$	Gefunden
C	61,42	61,14
H	10,24	10,12
N	22,05	22,04

Ueber die N-Methylolverbindungen der Amide einiger Alkoholsäuren;

von *Alfred Einhorn* und *Richard Feibelmann.*

N-Methylollactamid,
CH_3-CH(OH)-CO-NH-CH_2OH.

8 ccm 37,5-procentiger Formaldehydlösung verdünnt man mit Wasser und macht dieselbe durch Zusatz einer Messerspitze voll Barythydrat alkalisch, löst darin dann 10 g Lactamid auf, erwärmt noch einige Minuten gelinde und fällt nach einigen Stunden Stehens bei gewöhnlicher Temperatur aus der noch alkalisch reagirenden Flüssigkeit mit Kohlensäure den Baryt aus, filtrirt den Niederschlag ab und dunstet das Filtrat im Vacuum ein, wobei man das Methylollactamid als allmählich erstarrenden Syrup erhält. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in harten, derben, farblosen Pyramiden vom Schmelzp. 82—84° und spaltet beim Erwärmen Formaldehyd ab; in Sprit,

absolutem Alkohol und besonders in Methylalkohol ist es leicht löslich, in Aether, Essigäther und Aceton unlöslich.

0,1985 g gaben 0,2937 CO_2 und 0,1347 H_2O.
0,2268 g „ 24,7 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9O_3N$	Gefunden
C	40,33	40,36
H	7,56	7,54
N	11,76	11,89

Di-Benzoylmethylollactamid,

$$CH_3—CH(O—CO—C_6H_5)—CO—NH—CH_2O—CO—C_6H_5.$$

Zu einer Lösung von 1 g Methylollactamid in circa 5 g Pyridin giebt man unter Kühlung 2,4 g Benzoylchlorid, lässt über Nacht stehen und giesst die roth gefärbte Flüssigkeit in Wasser. Es scheidet sich die Dibenzoylverbindung dann als Oel ab, welches bald erstarrt, aus Sprit in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 124° schmilzt.

0,1500 g gaben 0,3632 CO_2 und 0,0715 H_2O.
0,1280 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 17° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_5N$	Gefunden
C	66,05	66,04
H	5,19	5,29
N	4,28	4,45

Benzoyllactamid,

$$CH_3—CH(OCOC_6H_5)—CO—NH_2.$$

Dasselbe scheidet sich in weissen Klumpen ab, wenn man nach Schotten-Baumann 2 g Lactamid in alkalischer Lösung mit der gleichen Menge Benzoylchlorid schüttelt; es krystallisirt aus wenig Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 115°.

0,2641 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$	Gefunden
N	7,25	7,11

i-Valeryllactamid,

$$CH_3—CH—CO—NH_2$$
$$|$$
$$O—CO—C_4H_9$$

Es werden circa 33 g i-Valerylchlorid unter Kühlung in eine Lösung von 25 g Lactamid in der fünffachen Menge Pyridin eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit rasch roth färbt. Man lässt dieselbe über Nacht stehen, giesst sie dann in überschüssige verdünnte Salzsäure, äthert aus, wäscht den Auszug mit Salzsäure und Soda und destillirt das Lösungsmittel ab; es hinterbleiben dann circa 29 g i-Valeryllactamid. Dasselbe destillirt im Vacuum bei 157—158° als farbloses Oel, das nach einigen Stunden zu einer weichen Masse erstarrt, die an der Luft zerfliesst, einen schwachen ätherischen Geruch besitzt und in etwa 52 Theilen Wasser löslich ist.

0,4458 g gaben 0,9080 CO_2 und 0,3472 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{15}O_3N$	Gefunden
C	55,49	55,55
H	8,67	8,65

N-Dimethylioltartramid,

$$CH_2OH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2OH.$$

Man verdünnt 32 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. (= 2 Mol.) mit Wasser, löst darin zunächst 1 g Barythydrat und dann unter gelindem Erwärmen nach und nach 30 g Tartramid auf. Beim Erkalten scheidet sich die Dimethylolverbindung dann in warzenförmigen, farblosen Krystallen ab, die schliesslich einen dicken Brei bilden, den man einige Stunden in einer Schale offen stehen lässt, wobei sich das Barytwasser in Carbonat verwandelt. Man filtrirt nun ab und krystallisirt die Masse aus warmem Wasser um, wobei Baryumcarbonat zurückbleibt und

sich die Hauptmenge der Dimethylolverbindung wieder abscheidet, während der Rest erst auf Zusatz von Methylalkohol zur Mutterlauge ausfällt. Ausbeute 70 pC.

Das Dimethyloltartramid schmilzt bei 166° und spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

0,2057 g gaben 0,2584 CO_2 und 0,1075 H_2O.
0,2066 g „ 24,95 ccm Stickgas bei 15° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6N_2$	Gefunden
C	34,61	34,26
H	5,77	5,80
N	13,46	13,40

Dipikrat des Tetraäthyldiaminodimethyltartramids,

$$\begin{array}{l} CH.OH—CO—NH—CH_2—N(C_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH \\ | \\ CH.OH—CO—NH—CH_2—N(C_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH \end{array}$$

1 g Dimethyloltartramid kocht man etwa $^1/_4$ Stunde mit 0,7 g Diäthylamin und 10 ccm Sprit unter Rückfluss bis Lösung erfolgt, dunstet die Flüssigkeit im Vacuum ein und löst das restirende Oel in verdünnter Salzsäure auf; dann extrahirt man die saure Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether und scheidet durch Uebersättigen mit Pottasche das Tetraäthyldiaminodimethyltartramid wiederum als basisches Oel ab, welches in ätherischer Lösung getrocknet wird.

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Base eine alkoholische Pikrinsäurelösung, so fällt das Dipikrat als gelber, voluminöser Niederschlag aus; es scheidet sich aus Methylalkohol in glänzenden, gelben, nadel- und blättchenförmigen Krystallen ab und schmilzt bei 155°.

0,1606 g gaben 0,2362 CO_2 und 0,0716 H_2O.
0,1796 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 18° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{36}O_{18}N_{10}$	Gefunden
C	40,20	40,11
H	4,64	4,95
N	18,04	17,94

Dibenzoyltartramid,

NH_2-CO-COC_6H_5-O-CH-CH.O.COC_6H_5-CO-NH_2.

Benzoylirt man Tartramid nach Schotten-Baumann mit verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid, so wird die Dibenzoylverbindung als voluminöser Niederschlag erhalten; sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in verfilzten Nadeln, die sich bei 225° zu bräunen beginnen und bei 240° schmelzen.

0,227 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 12° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6N_2$	Gefunden
N	7,86	7,97

N-Trimethylolcitramid,

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—NH—CH_2OH \\ | \\ C\!<\!\begin{array}{l} OH \\ CO—NH—CH_2—OH \end{array} \\ | \\ CH_2—CO—NH—CH_2OH \end{array}$$

Man löst in 6,4 ccm zuvor noch mit Wasser verdünntem Formaldehyd von 37,5 pC. zunächst eine Messerspitze voll Barythydrat und dann unter gelindem Erwärmen portionsweise 5 g Citramid auf, leitet Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit ein, filtrirt vom abgeschiedenen Baryumcarbonat ab und dunstet das Filtrat im Vacuum ein. Es hinterbleibt hierbei ein dicker, zäher Syrup. Derselbe wird mit absolutem Alkohol, den man öfters erneuert, so lange digerirt, bis er in eine harte Masse übergeht, die noch mehrere Tage unter Alkohol aufbewahrt und dann zu einem feinen Pulver verrieben wird, das man im Exsiccator über Schwefelsäure trocknet. Dasselbe ist noch stark hygroskopisch und verliert diese Eigenschaft erst beim Umkrystallisiren aus Glycol oder Aethylenchlorhydrin. Das aus diesem Solventien abgeschiedene N-Trimethylolcitramid wird schliesslich noch aus warmem Wasser umkrystallisirt, aus dem man es, freilich nur in einer Ausbeute von etwa 20 pC., in schönen farblosen Prismen erhält. Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen 149—161° unter Zersetzung; beim Erhitzen

spaltet sie Formaldehyd ab, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, mässig löslich in Glycerin, Glycol und Aethylenchlorhydrin und leicht in Wasser.

0,1944 g gaben 0,2754 CO_2 und 0,1072 H_2O.
0,2080 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{17}O_7N_3$	Gefunden
C	38,71	38,64
H	6,09	6,12
N	15,05	14,97

N-Methylolmandelsäureamid, C_6H_5-CHOH-CO-NH-CH_2OH.

Das zu den folgenden Versuchen erforderliche Mandelsäureamid wurde aus dem Ester und concentrirtem wässrigem Ammoniak vom spec. Gewicht 0,88 in 95 pC. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Zu dem Zweck giebt man das doppelte Volumen Ammoniak zum Ester und schüttelt die Flüssigkeit häufiger; der Gefässinhalt erstarrt dann im Verlauf zweier Tage vollständig zum Amid, das zur Reinigung noch aus Wasser umkrystallisirt wird.

In 5,4 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. löst man 1 g Barythydrat und unter gelindem Erwärmen 10 g Mandelsäureamid auf, verdünnt mit etwas Wasser, fällt nach einigen Stunden mit Kohlensäure den Baryt aus, filtrirt und dunstet die Flüssigkeit im Vacuum ein, wobei die Methylolverbindung als langsam erstarrender Syrup hinterbleibt. Sie scheidet sich aus einer Mischung von Essigäther und Alkohol in farblosen Krystallen ab und schmilzt unter Zersetzung unscharf zwischen 73—81°. Beim Erhitzen spaltet sie Formaldehyd ab.

0,2143 g gaben 0,4694 CO_2 und 0,1167 H_2O.
0,2122 g „ 15 ccm Stickgas bei 16° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$	Gefunden
C	59,66	59,74
H	6,07	6,05
N	7,73	7,81

Dibenzoyl-N-methylolmandelsäureamid,

$$C_6H_5—CH—CO—NH=CH_2—O—CO—C_6H_5$$
$$|$$
$$O—CO—C_6H_5$$

Zu einer Lösung von 2 g Methylolmandelsäureamid in 12 g Pyridin giebt man unter Kühlung langsam 3,6 g Benzoylchlorid. Dasselbe färbt sich hierbei roth und wird nach 12 Stunden in Wasser eingetragen, wobei die Dibenzoylverbindung als Oel ausfällt, welches nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Sprit umkrystallisirt wird, aus dem sich die Verbindung in schwach rothstichigen Nadeln abscheidet, die bei 110—115° schmelzen.

0,1252 g gaben 0,3252 CO_2 und 0,0556 H_2O.
0,1387 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{19}O_5N$	Gefunden
C	70,95	71,00
H	4,88	4,93
N	3,59	3,80

Mandelsäurediäthylaminomethylamid,

$$C_6H_5\text{-CHOH-CO-NH-CH}_2\text{-N}(C_2H_5)_2 .$$

Man kocht molekulare Mengen, nämlich 1 g Mandelsäureamid, 0,5 g Diäthylamin und 0,55 ccm N-Formaldehyd von 37,5 pC. in alkoholischer Lösung eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade, verdunstet den Alkohol im Vacuum, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure auf und extrahirt die Flüssigkeit mit Aether; hierauf macht man die saure Lösung mit Pottasche stark alkalisch, wobei sich das Mandelsäurediäthylaminomethylamid als basisches Oel abscheidet. Dasselbe wird in ätherischer Lösung getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit im Exsiccator eingeengt, wobei sich das salzsaure Salz abscheidet, welches aus Sprit in Nadeln krystallisirt und bei 155° schmilzt; auch aus dem gereinigten Salz fällt mit Alkalien die Base wieder ölig aus.

0,1355 g gaben 0,2859 CO_2 und 0,0975 H_2O.
0,1614 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 12° und 725 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2N_2HCl$	Gefunden
C	57,25	57,55
H	7,70	7,99
N	10,27	10,37

Mandelsäurepiperidylmethylamid,

C_6H_5-CHOH-CO-NH-CH_2-NC_5H_{10}.

Kocht man 1 g Mandelsäureamid, 0,6 g Piperidin und 0,55 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. in alkoholischer Lösung eine Stunde unter Rückfluss und dunstet ein, so hinterbleibt das Mandelsäurepiperidylmethylamid in festem Zustande; es krystallisirt aus Sprit in zu Büscheln vereinigten farblosen, kleinen Nädelchen und schmilzt bei 133—134°.

0,1593 g gaben 0,3945 CO_2 und 0,1157 H_2O.
0,1564 g „ 16 ccm Stickgas bei 18° und 725 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$	Gefunden
C	67,74	67,54
H	8,06	8,06
N	11,29	11,52

Dunstet man die verdünnte salzsaure Lösung der Base im Vacuum ein und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Sprit um, so erhält man das salzsaure Salz in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 188°.

0,1345 g salzsaures Salz verbrauchten 4,7 ccm einer $^1/_{10}$ n-Silberlösung (in einem Liter 10,793 g Ag).

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2HCl$	Gefunden
Cl	12,48	12,34

N-Dimethylolbrenzcatechindiacetamid,

$$C_6H_4\begin{cases}O-CH_2-CO-NH.CH_2OH\\O-CH_2-CO-NH.CH_2OH\end{cases};$$

von *Alfred Einhorn* und *Max Göttler*.

Das Brenzcatechindiacetamid ist schon von W. Carter und W. Trevor Lawrence[18]) durch Einwirkung von Ammoniak auf den Brenzcatechindiessigsäureester erhalten worden; wir haben dasselbe durch Einwirkung von Chloracetamid auf Brenzcatechin wie folgt dargestellt. Es werden 2,1 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst, 5 g Brenzcatechin, 10,5 g (statt theoretisch 8,5 g) Chloracetamid und 5 g Natriumjodid hinzugefügt und die Lösung etwa drei Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei scheidet sich bald Kochsalz und die Hauptmenge des Diamids als bräunlich gefärbter Niederschlag ab; den man abfiltrirt, während man den Rest beim Eindunsten des Filtrates gewinnt. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 203°.

Löst man 0,1 g Kaliumcarbonat in 1,7 g Formaldehyd von 35 pC. auf, fügt 1 g Brenzcatechindiacetamid hinzu und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, so scheidet sich im Verlauf von circa einer Stunde die N-Dimethylolverbindung in kugeligen Krystallaggregaten ab; sie schmilzt bei 136—137° und ist in Methylalkohol sehr leicht, ziemlich leicht in Aethylalkohol und nicht in Aether, Essigäther, Aceton und Benzol löslich. Da sie nicht nur beim Erhitzen für sich, sondern auch in Lösungsmitteln Formaldehyd abspaltet, wurde sie als Rohproduct analysirt.

---

[18]) Journ. chem. Soc. **77**, 1225.

0,2381 g gaben 0,4395 CO_2 und 0,1213 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6N_2$	Gefunden
C	50,67	50,34
H	5,67	5,69

N-Dimethylolresorcindiacetamid,

C_6H_4 (Benzolring) mit:
—O—CH_2—CO—NH.CH_2OH
—O—CH_2—CO—NH.CH_2OH,

von *Denselben.*

Das Resorcindiacetamid, welches von Carter und Lawrence ebenfalls durch Umsetzung des entsprechenden Diessigsäureesters mit Ammoniak erhalten worden ist, haben wir aus Resorcin und Monochloracetamid nach der beim Brenzcatechindiacetamid angegebenen Vorschrift hergestellt, wobei eine gute Ausbeute erzielt und das aus Wasser umkrystallisirte Resorcindiacetamid in schönen Nadeln vom Schmelzp. 170° erhalten wurde.

Bringt man 1 g Resorcindiacetamid durch gelindes Erwärmen mit circa 2 g käuflichem Formaldehyd, dem 0,1 g Kaliumcarbonat zugesetzt ist, zur Lösung, so scheidet sich beim Erkalten die Dimethylolverbindung als feines Pulver ab. Dieselbe lässt sich, wenn man vorsichtig verfährt, aus schwach sodaalkalischem Wasser umkrystallisiren, wobei sie in mikrokrystallinischen Nädelchen erhalten wird; sie schmilzt bei 192° unter Zersetzung und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und in Wasser schwer löslich.

0,2290 g gaben 0,4254 CO_2 und 0,1198 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6N_2$	Gefunden
C	50,65	50,66
H	5,67	5,85

Ueber die Additionsproducte der Halogenacetamide und deren N-Methylolverbindungen mit Hexamethylentetramin;

von *Alfred Einhorn* und *Max Göttler*.

Hexamethylentetraminchloracetamid, $(CH_2)_6.N_4.ClH_2C\text{-}CO\text{-}NH_2$.

Man löst gesondert 2 g Chloracetamid und 3 g Hexamethylentetramin in kaltem Aceton auf und giesst die Flüssigkeiten zu einander, es scheidet sich dann nach drei bis vier Stunden das Additionsproduct in langen, feinen, büschelförmig verwachsenen Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist sehr leicht in Wasser und leicht in Methylalkohol löslich, hingegen in Aethylalkohol fast unlöslich. Da das Hexamethylentetramin in kaltem Aceton sehr schwer löslich ist, haben wir, um die erforderlichen grossen Mengen dieses Lösungsmittels bei der Darstellung des Additionsproductes zu vermeiden, versucht, dasselbe in alkoholischer Lösung darzustellen, was jedoch nicht zum Ziele führte.

0,1788 g gaben 0,2688 CO_2 und 0,1130 H_2O.
0,1742 g „ 47 ccm Stickgas bei 15° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{16}ON_5Cl$	Gefunden
C	41,06	41,00
H	6,89	7,06
N	30,02	29,74

Hexamethylentetraminbromacetamid, $(CH_2)_6N_4.BrH_2C\text{-}CO\text{-}NH_2$.

Vereinigt man die getrennt dargestellten Lösungen von 3 g Bromacetamid und 3 g Hexamethylentetramin in wenig kaltem Alkohol, so krystallisirt innerhalb etwa $^1/_2$—1 Stunde das Additionsproduct in langen, weissen Nadeln aus, die bei 170—171° unter Zersetzung schmelzen; es ist sehr schwer in Methylalkohol und verdünntem Alkohol und sehr leicht in Wasser löslich.

Da nach dem Umkrystallisiren der Verbindung aus verdünntem Alkohol der Schmelzpunkt erheblich sinkt, wurde sie als Rohproduct analysirt.

0,1275 g gaben 0,1640 CO_2 und 0,0718 H_2O.

0,1959 g „ 45,4 ccm Stickgas 1?° und 710 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{16}ON_5Br$	Gefunden
C	34,49	35,08
H	5,79	6,29
N	25,22	25,21

Hexamethylentetraminjodacetamid, $(CH_2)_6.N_4.JH_2C\text{-}CO\text{-}NH_2$.

Lässt man wie bei der vorhergehenden Verbindung 2 g Jodacetamid und 1,5 g Hexamethylentetramin in Alkohol auf einander einwirken, so scheidet sich das Additionsproduct nach einiger Zeit in reinem Zustande in blättrigen Krystallen ab, die mit absolutem Alkohol gewaschen werden und bei 166° bis 167° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist nicht nur in Alkohol, sondern auch in den meisten übrigen gebräuchlichen Solventien unlöslich, hingegen löst sie sich leicht in Wasser auf. Bei den Krystallisationsversuchen, bei welchen nur wasserhaltige Lösungsmittel in Betracht kommen, trat Verharzung ein.

0,1632 g gaben 0,1632 CO_2 und 0,0686 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}ON_5J$	Gefunden
C	29,52	29,47
H	4,95	5,08

Hexamethylentetraminmethylolchloracetamid,

$(CH_2)_6.N_4.ClH_2C\text{-}CO\text{-}NH.CH_2OH$.

Beim Vereinigen der Lösungen von 3 g Hexamethylentetramin und 2,6 g Methylolchloracetamid in trocknen Aceton beginnt die Abscheidung des Additionsproductes nach circa 24 Stunden und ist nach weiteren zwei bis drei Tagen beendet; man filtrirt dasselbe dann unter dem Drucke trockner

Luft ab, wäscht mit warmem Aceton und Chloroform nach und krystallisirt aus Methylalkohol um, aus dem es sich in feinen, spiessigen Nadeln abscheidet, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen und sehr hygroskopisch sind. Die Substanz, welche nur in 50 pC. der theoretischen Menge erhalten wurde, ist leicht löslich in Methylalkohol, ziemlich schwer in Aethylalkohol und unlöslich in den meisten übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2635 g gaben 0,3995 CO_2 und 0,1628 H_2O.
0,1755 g „ 43,4 ccm Stickgas bei 17° und 707 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{18}O_2N_5Cl$	Gefunden
C	40,94	41,35
H	6,87	6,91
N	26,61	26,66

Hexamethylentetraminmethylolbromacetamid,
$(CH_2)_6N_4.BrH_2C\text{-}CO\text{-}NH.CH_2OH$.

Aus den vereinigten Spritlösungen von 2 g Hexamethylentetramin und 2 g Methylolbromacetamid fällt das Additionsproduct nach kurzer Zeit als pulveriger Niederschlag aus und krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, warzenförmig vereinigten Nädelchen, die bei 155—158° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind.

0,1744 g gaben 0,2242 CO_2 und 0,0958 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O_2N_5Br$	Gefunden
C	35,03	35,06
H	5,88	6,14

Hexamethylentetraminmethyloljodacetamid,
$(CH_2)_6N_4.JH_2C\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2OH$.

Das aus 2 g Hexamethylentetramin und 3 g Methyloljodacetamid in Spritlösung dargestellte Additionsproduct fällt nach kurzer Zeit als pulveriger, voluminöser Niederschlag aus und krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, sternförmig grup-

pirten Nadeln, die unter Zersetzung bei 150° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

0,1410 g gaben 0,1582 CO_2 und 0,0680 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{18}O_2N_3J$	Gefunden
C	30,40	30,60
H	5,10	5,39

Ueber die N-Methylolverbindungen der Amide der p-Chinolincarbonsäure und der Camphocarbonsäure;

von *Alfred Einhorn* und *Richard Feibelmann.*

---

p-Chinolincarbonsäureamid,

—CO.NH₂

N

Zur Darstellung dieser Verbindung diente das p-Cyanchinolin, welches wir nach der Methode von Otto Fischer und Willmack[14]) durch Destillation von je 100 Theilen p-chinolinsulfosaurem Kalium mit 50 Theilen Cyankalium bereiteten, wobei 18 Theile p-Cyanchinolin erhalten wurden.

Trägt man 20 g rohes p-Cyanchinolin allmählich in 180 g concentrirte Schwefelsäure ein und sorgt durch zeitweise Kühlung dafür, dass sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erhitzt, so erhält man eine dunkelbraunrothe Lösung, die man über Nacht stehen lässt, dann auf Eis giesst und mit Ammoniak neutralisirt. Hierbei scheidet sich das Amid zunächst als Oel ab, es erstarrt jedoch sehr bald und wird dann aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in schwach gelblich gefärbten Blättchen abscheidet, die bei 174° schmelzen. Ausbeute 15 g.

---

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 440.

0,1745 g gaben 25,5 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_8ON_2$	Gefunden
N	16,27	16,49

Jodäthylat,

$$C_9H_6N(C_2H_5J)\text{—}CO.NH_2$$

Molekulare Mengen p-Chinolincarbonsäureamid und Jodäthyl werden in der etwa siebenfachen Menge Alkohol circa acht Stunden im Rohre auf 100—110° erhitzt. Lässt man nun erkalten, so hat sich das Additionsproduct in gelben, warzenförmigen Krystallen abgeschieden, welche abfiltrirt und in Wasser gelöst werden, wobei eine geringe Menge einer dunkel gefärbten Substanz (Perjodid) zurückbleibt. Dunstet man die wässrige Flüssigkeit nun ein und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, so erhält man das Jodäthylat in roth- oder grüngelben Krystallen, die bei 229° unter geringer Zersetzung schmelzen.

0,1558 g verbrauchten 4,8 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2J$	Gefunden
J	38,72	38,90

N-Methylol-p-chinolincarbonsäureamid,

$$C_9H_6N\text{—}CO\text{—}NH\text{—}CH_2OH$$

1 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. verdünnt man mit 5 ccm Wasser, macht mit wenig kohlensaurem Kali alkalisch, fügt 2 g p-Chinolincarbonsäureamid hinzu, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung entsteht und lässt erkalten, wobei sich die Methylolverbindung als Brei abscheidet; sie

wird dann in 50-procentigem Alkohol in der Wärme aufgelöst, aus dem sie sich farblos und mikrokrystallinisch wieder abscheidet; ihr Schmelzpunkt liegt bei 179°, beim Erhitzen spaltet sie Formaldehyd ab.

0,1614 g gaben 0,3851 CO_2 und 0,0735 H_2O.
0,1381 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$	Gefunden
C	65,34	65,07
H	4,95	5,06
N	13,86	13,81

p-Chinolincarbonsäurepiperidylmethylamid,

—CO—NH—$CH_2N.C_5H_{10}$

N

Eine alkoholische Lösung von 15 g p-Chinolincarbonsäureamid, 7,5 g Piperidin und 7 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. wird unter Rückfluss acht bis zehn Stunden gekocht und dann im Vacuum eingedunstet, wobei ein syrupöser Rückstand hinterbleibt, welcher in verdünnter Essigsäure aufgelöst wird. Aethert man die saure Flüssigkeit nun aus und macht sie nachher mit Pottasche stark alkalisch, so scheidet sich das p-Chinolincarbonsäurepiperidylmethylamid als basisches Oel ab. Dasselbe wird in Chloroform aufgelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel wieder abdestillirt. Die als bräunliches Oel zurückbleibende Base erstarrt jetzt innerhalb einiger Stunden vollständig zu einer gelblichen Masse und wird aus Essigäther umkrystallisirt, aus dem man sie in kleinen Nadeln erhält; sie schmilzt bei 98°.

0,1145 g gaben 0,2978 CO_2 und 0,0718 H_2O.
0,1649 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}ON_3$	Gefunden
C	71,37	70,94
H	7,06	6,96
N	15,61	15,46

Monochlorhydrat. Fügt man 3,7 ccm n-Salzsäure zu 1 g der Base und dunstet die Flüssigkeit im Vacuum ein, so hinterbleibt das Monochlorhydrat, welches sich aus absolutem Alkohol in farblosen, mikroskopischen Kryställchen abscheidet; es schmilzt bei 192° und ist in Wasser mit neutraler Reaction leicht löslich, in Essigäther und Aceton unlöslich.

0,1168 g verbrauchten 3,8 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}ON_3.HCl$	Gefunden
Cl	11,62	11,52

N-Dimethylolcamphocarbonsäureamid,

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-CO-N<\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH.\end{matrix}\\|\\CO\end{matrix}$$

Das erforderliche *Camphocarbonsäureamid* stellten wir nach einem von Herrn Dr. Uhlfelder ausgearbeiteten Verfahren wie folgt dar. Camphocarbonsäureäthylester wird mit methylalkoholischem Ammoniak vier bis fünf Stunden im Einschmelzrohre auf 140—150° erhitzt und die Flüssigkeit eingedunstet; beim Abkühlen erstarrt dann das entstandene Amid zu einer braunen Masse und wird beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in glänzenden, farblosen Blättchen erhalten vom Schmelzp. 116° bis 117°.

0,1725 g Amid gaben 11,0 ccm Stickgas bei 13° und 725 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N$	Gefunden
N	7,17	7,18

Man fügt zu 8,2 ccm Formaldehyd von 37,5 pC. etwas Wasser und löst darin zunächst 1 g Barythydrat und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade 10 g Camphocarbonsäureamid auf. Beim Erkalten scheidet sich sofort in theoretischer Menge die Dimethylolverbindung ab, weshalb man zur Ueberführung des Barythydrates in Carbonat die Reactionsmasse in einer Schale über Nacht offen stehen lässt und dann erst abfiltrirt.

Das Reactionsproduct wird schliesslich in heissem absoluten Alkohol aufgelöst, hierbei bleibt der kohlensaure Baryt zurück und beim Erkalten scheidet sich das Dimethylolcamphocarbonsäureamid in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 152—153° ab; es ist in Benzol und Aether schwer löslich und spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

0,1993 g gaben 0,4473 CO_2 und 0,1496 H_2O.

0,3584 g „ 17,9 ccm Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}O_4N$	Gefunden
C	16,17	61,21
H	8,23	8,34
N	5,49	5,56

N-Dibenzoyldimethylolcamphocarbonsäureamid,

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH—CO—N\left<\begin{array}{l}CH_2O.CO.C_6H_5\\CH_2O.CO.C_6H_5.\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Zur Lösung von 1 g N-Dimethylolcamphocarbonsäureamid in 5 g Pyridin giebt man unter Kühlung 1,1 g (= 2 Mol.) Benzoylchlorid, lässt über Nacht stehen und giesst die Flüssigkeit dann auf Eis. Hierbei scheidet sich die Dibenzoylverbindung als Oel ab, welches beim Digeriren mit Wasser langsam, meistens erst nach acht Tagen erstarrt und sich dann aus Methylalkohol umkrystallisiren lässt, wobei die Verbindung in mikroskopischen Kryställchen erhalten wird, die einen Stich ins Röthliche haben und bei 95° schmelzen.

0,1082 g gaben 0,2760 CO_2 und 0,0631 H_2O.

0,1446 g „ 4,4 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{29}O_6N$	Gefunden
C	69,67	69,57
H	6,26	6,48
N	3,02	3,27

Anhangsweise seien hier einige Versuche erwähnt, welche wir angestellt haben, um zu einem basischen Ester der Camphocarbonsäure zu gelangen.

Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH—COO.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Die Lösung von einem Theil Camphocarbonsäure und 2,5 Theilen Diäthylaminoäthanol in zehn Theilen Chloroform sättigt man unter Eiskühlung mit Salzsäure und lässt die Substanzen etwa eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken; dann giesst man die Flüssigkeit in Wasser, fügt viel Aether hinzu und trennt die Aether-Chloroformlösung vom Wasser.

Aus ersterer gewinnt man beim Verdunsten der beiden Lösungsmittel die nicht in Reaction getretene Camphocarbonsäure zurück. Die sauer reagirende wässrige Flüssigkeit wird unter guter Kühlung mit kohlensaurem Kali stark alkalisch gemacht, dabei scheidet sich ein Oel ab, welches den entstandenen basischen Ester und unverändertes Diäthylaminoäthanol enthält.

Man nimmt dasselbe in Aether auf, schüttelt die Lösung einige Male mit Wasser durch, um den basischen Alkohol vollständig zu entfernen und destillirt nach dem Trocknen mit schwefelsaurem Natron das Lösungsmittel ab; es bleibt dann der Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester als farbloses Oel zurück.

Dasselbe wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit im Vacuum eingedunstet; man erhält hierbei das *salzsaure Salz* in festem Zustande und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aceton, aus dem es sich in verfilzten Nadeln abscheidet, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Ausbeute an reinem Salz entspricht 55 pC. der Theorie.

0,1384 g Salz gaben 0,3102 CO_2 und 0,1157 H_2O.
0,1396 g „ „ 5,8 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.
0,1693 g „ verbrauchten 5,2 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_3N.HCl$	Gefunden
C	61,53	61,13
H	9,04	9,28
N	4,22	4,48
Cl	10,70	10,89

Camphocarbonsäurechloräthylester,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH—COO.CH_2.CH_2Cl\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Eine in der Kälte mit Salzsäure gesättigte Lösung von 10 g Camphocarbonsäure in 80 g Aethylenchlorhydrin lässt man zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst sie dann auf Eis. Hierbei scheidet sich der entstandene gechlorte Ester ab, den man mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Unter 15 mm Druck gehen dabei 6,5 g Camphocarbonsäurechloräthylester als farblose, ganz schwach kampherartig riechende dicke Flüssigkeit bei 190—191° über.

0,2755 g gaben 0,1543 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3Cl$	Gefunden
Cl	13,73	13,82

In der Absicht, von dem vorliegenden gechlorten Ester aus zum Diäthylamino- resp. Piperidinoäthylester der Camphocarbonsäure zu gelangen, haben wir Diäthylamin und Piperidin auf denselben einwirken lassen, erhielten aber statt der erwarteten basischen Ester, die nur in ganz untergeordneter Menge entstehen, als Hauptproducte das Diäthylamid resp. Piperidid der Camphocarbonsäure.

Camphocarbonsäurediäthylamid,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CO-N(C_2H_5)_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen von 2 g Camphocarbonsäurechloräthylester mit 1,3 g Diäthylamin im Rohre auf 110—120° erhält man beim Erkalten eine bräunlich gefärbte, gallertartige Masse, welche mit farblosen, blättrigen Kryställchen durchsetzt ist. Man digerirt dieselbe mit verdünnter Salzsäure, wobei die grösste Menge des Reactionsproductes als Oel zurückbleibt, das man in Aether aufnimmt. Verdunstet man dann das Lösungsmittel, so erstarrt der ölige Rückstand nach einigen Tagen zum Camphocarbonsäurediäthylamid, welches aus Ligroïn in farblosen Blättchen krystallisirt und bei 60—61° schmilzt.

0,1467 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,1322 H_2O.
0,1779 g „ 10 ccm Stickgas bei 17° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{25}O_2N$	Gefunden
C	71,10	71,46
H	9,96	10,01
N	5,57	6,12

Sättigt man die saure wässrige Flüssigkeit, der man das Diäthylamid entzogen hat, mit Pottasche, so scheiden sich einige Tropfen eines Oeles ab, welches aus Diäthylamin und geringen Mengen Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester besteht; man nimmt dasselbe in Aether auf und dunstet auf dem Wasserbade ein, wobei der basische Ester zurückbleibt, der durch das salzsaure Salz identificirt wurde.

Camphocarbonsäurepiperidid,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CO-NC_5H_{10}\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Dasselbe wird aus Camphocarbonsäurechloräthylester und Piperidin genau so wie das Diäthylamid dargestellt und krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 101°.

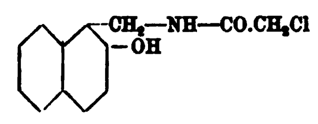
0,1503 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 11° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{23}O_3N$	Gefunden
N	5,32	5,43

Ueber die Einwirkung von Methylolchloracetamid auf β-Naphtol;

von *Alfred Einhorn* und *Eduard Sprongerts.*

β-Oxy-α-naphtochloracetylbenzylamin,



In die Lösung von 10 g β-Naphtol in 60 g in der Kälte mit Salzsäure gesättigtem Alkohol trägt man allmählich 9 g Methylolchloracetamid ein, welches sich beim Schütteln ebenfalls auflöst; dann lässt man die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur sechs Stunden auf einander einwirken und giesst die Flüssigkeit in Wasser, wobei sich ein bald erstarrendes Oel abscheidet. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Methylalkohol erhält man 14 g β-Oxy-α-naphtochloracetylbenzylamin in Form farbloser Nädelchen. Die Verbindung schmilzt bei 182° und ist in Aether, Benzol, Aceton und Alkohol löslich, hingegen in Wasser unlöslich.

0,1628 g gaben 0,3751 CO_2 und 0,0714 H_2O.
0,1526 g „ 8 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2NCl$.	Gefunden
C	62,52	62,84
H	4,81	4,87
N	5,61	5,92

β-Oxy-α-naphtobenzylamin,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}NH_2\\ OH\end{matrix}\right.$$

Man kocht 4 g der Chloracetylverbindung mit 40 g zehnprocentiger wässrig-alkoholischer Salzsäure (welche man durch Zusatz concentrirter wässriger Salzsäure zu absolutem Alkohol herstellt), 1—1 ½ Stunden unter Rückfluss. Hierbei löst sich die Chloracetylverbindung zunächst auf, aber schon nach einer Viertelstunde beginnt die Abscheidung von Kryställchen des salzsauren β-Oxy-α-naphtobenzylamins, die allmählich zunimmt. Nach beendeter Reaction filtrirt man das Salz — circa 2 g — ab und krystallisirt es aus Wasser um, wobei es in glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei circa 225° unscharf unter Bräunung und Zersetzung schmelzen.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, noch weniger in Methyl- und Aethylalkohol und unlöslich in Aceton.

0,1865 g gaben 0,4290 CO_2 und 0,1027 H_2O.

0,1815 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 14° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.HCl$	Gefunden
C	63,01	62,74
H	5,73	6,12
N	6,68	6,90

Mario Betti[15]) hat diese Verbindung schon durch Reduction des Condensationsproductes von β-Naphtol, Formaldehyd und Hydroxylamin,

$$C_8H_6\left\langle\begin{matrix}C{-}CH_2{-}N\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.\\ \|\\ C{-}OH\end{matrix}\right.,$$

mit Zink und Salzsäure dargestellt und angegeben, dass das HCl-Salz in weissen Nädelchen krystallisirt und etwas höher, nämlich bei 226—227° schmilzt; die freie Base wurde in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 115—116° erhalten, die sich an der Luft, besonders in alkalischer Lösung, leicht roth

[15]) Gazz. chim. ital. **36**, I, 388.

färbt. Wir haben dieselbe auf Zusatz von Ligroïn zur Acetonlösung in feinen Nädelchen abgeschieden, die einige Grade niedriger, nämlich bei 112—113° schmelzen.

β-Methoxy-α-naphtochloracetylbenzylamin,

$-CH_2-NH-CO.CH_2Cl$
$-OCH_3$

Zur concentrirten methylalkoholischen Lösung von 3 g β-Oxy-α-naphtochlorbenzylamin giebt man 2 ccm methylalkoholisches Kali, welches im ccm 0,36 g KOH enthält und lässt unter Umschütteln 0,8 g Dimethylsulfat hinzutropfen. Es beginnt sehr bald unter Steigerung der Temperatur eine lebhafte Reaction, die man durch Abkühlen der Flüssigkeit mässigt, und die Reactionsmasse erstarrt zu einem Krystallbrei des Methyläthers. Derselbe wird nach einigen Stunden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich die Verbindung in kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 170° abscheidet; sie ist in Methylalkohol und Aether löslich und lässt sich in etwa 60-procentiger Ausbeute auch auf dem umgekehrten Wege durch Condensation von Methylolchloracetamid mit β-Naphtolmethyläther in Gegenwart von alkoholischer Salzsäure genau in derselben Weise wie das β-Oxy-α-naphtochloracetylbenzylamin darstellen.

0,1678 g gaben 0,3932 CO_2 und 0,0840 H_2O.

0,2265 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 11° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2NCl$	Gefunden
C	63,76	63,91
H	5,31	5,56
N	5,31	5,39

β-Methoxy-α-naphtobenzylamin,

$-CH_2-NH_2$
$-OCH_3$

Man kocht 2 g β-Methoxy-α-naphtochloracetylbenzylamin mit 40 g alkoholischer Salzsäure, der man, sobald Lösung ein-

getreten ist, noch 2 ccm concentrirte wässrige Säure hinzufügt etwa sieben Stunden unter Rückfluss und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein; es hinterbleibt hierbei das *salzsaure Salz* der entacylirten Base, welches man zunächst in kaltem Wasser auflöst, durch Filtration von Verunreinigungen befreit, wieder eindunstet und dann in Methylalkohol auflöst, aus dem es sich auf Zusatz von Aceton in undeutlichen Krystallen abscheidet, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen; es ist leicht in Wasser, Holzgeist und Alkohol und nicht in Aceton löslich.

Fügt man concentrirte Kalilauge zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, so fällt die *freie Base* aus, die man in Aether aufnimmt, der sie beim Verdunsten als feste Krystallmasse hinterlässt, die aus zu Warzen gruppirten Nädelchen besteht. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt roh unscharf bei circa 100°.

Macht man die alkoholische Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure sauer, so fällt das *bromwasserstoffsaure Salz* aus, das zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird und bei 242° unter Zersetzung schmilzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aceton.

0,2146 g gaben 0,4240 CO_2 und 0,1076 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO.HBr$	Gefunden
C	53,73	53,87
H	5,22	5,43

Säuert man eine concentrirte wässrige Lösung des salzsauren β-Methoxy-α-naphtobenzylamins mit Essigsäure an und fügt einen Ueberschuss 30-procentiger Natriumnitritlösung hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit. Erwärmt man nun eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so scheiden sich Oeltropfen ab, die im Verlaufe eines Tages zu einem zähen, braunen Harz erstarren, das in heissem Sprit aufgelöst wird, aus dem sich beim Erkalten prächtig ausgebildete, flächenreiche Krystalle vom Schmelzp. 112° abscheiden. Die neue Verbindung, welche in Benzol, Aether und Alkohol löslich ist, giebt bei der Ana-

lyse Werthe, welche auf die empirische Formel $C_{12}H_{11}O_2N$ hinweisen und es würde nahe liegen, sie als eine Nitrosoverbindung des β-Methoxy-α-naphtobenzylalkohols anzusprechen, wenn nicht hiergegen ihre Beständigkeit beim Erwärmen mit Chromsäure und Schwefelsäure und ihr indifferentes Verhalten gegen Essigsäureanhydrid sprechen würde; es muss daher weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Constitution der Verbindung festzustellen.

0,1584 g gaben 0,3744 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,1646 g „ 0,4047 CO_2 „ 0,0804 H_2O.
0,2103 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N$	Gefunden	
C	66,36	66,56	66,70
H	5,07	5,58	5,43
N	6,45	6,72	—

Mittheilungen aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingelaufen am 8. März 1908.)

III. Naphtalinsulfosaure Salze des Cers;

von *Hugo Erdmann* und *Theodor Nieszytka.*

A. Naphtalinmonosulfosaure Cersalze.

Naphtalin-α-sulfosaures Cer, $Ce(C_{10}H_7SO_3)_3$ = 755,2.

Zur Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure wurde nach Erdmann und Süvern[1]) das reine Chlorid mit Weingeist verestert und die entstandene Esterlösung mit dem doppelten Volumen Wasser verseift. Die Säure war krystallisirt und aschefrei, die Ausbeute aus 120 g Chlorid vom Schmelzp. 67,5° bis 68° betrug 83 g (Theorie 87,3 g).

Zur Darstellung des Ceronaphtalin-α-sulfonates wurden 20,7 g reine Säure in 500 ccm kaltem Wasser gelöst. Zur klaren Lösung konnte die berechnete Menge Cerocarbonat (7,8 g) in kleinen Portionen ziemlich rasch zugegeben werden. Das frisch gefällte Carbonat löst sich leicht auf. Zum Schluss musste allerdings auf dem Wasserbade gelinde erwärmt werden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt, bis sich die ersten Krystallschuppen auf der Oberfläche zeigten, filtrirt

[1]) Diese Annalen **275**, 233 (1893).

und der grössere Theil unter schneller Abkühlung und Umrühren zur Krystallisation gebracht. Ein zweiter kleinerer Theil der Lösung schied bei langsamem Erkalten das Salz in grossen, ziemlich undurchsichtigen, weissen, perlmutterartig glänzenden, blättrigen Krystallen ab. Die Gesamtausbeute betrug 14 g. Zur Analyse wurde noch ein bis zwei Mal umkrystallisirt. Zur Cerbestimmung wurde das Salz in eine flache Platinalkalischale eingewogen und auf einem Sparbrenner abgeschwehlt. Die sich dunkel färbende Masse zersetzt sich langsam, bei geringem Steigern der Temperatur unter lebhaftem Erglühen der einzelnen Partikelchen, gelbes Cerdioxyd hinterlassend, dass beim Erkalten weiss wurde. Man kann auch mit Schwefelsäure abrauchen; Zusatz von Ammoniumcarbonat ist nicht nothwendig. Das zurückbleibende Cerdioxyd wird längere Zeit auf 360° erhitzt, um etwa zurückgehaltene Schwefelsäure zu verjagen. Durchfeuchten mit concentrirter Salpetersäure ist zu vermeiden: es wirkt in diesem Falle durchaus nicht in dem gewünschten Sinne, die entstehenden Stickoxyde wirken vielmehr auf das fein vertheilte Cerdioxyd leicht *reducirend* ein.

I. 0,3785 g, lufttrocken, gaben 0,0824 CeO_2.
II. 0,3651 g „ „ 0,0731 CeO_2.
III. 0,5863 g „ „ 0,5224 $BaSO_4$.
IV. 0,6107 g „ „ 0,5401 $BaSO_4$.
V. 0,2723 g „ „ 0,4595 CO_2 und 0,0672 H_2O.
VI. 0,2479 g „ „ 0,4180 CO_2 „ 0,0621 H_2O.

Berechnet für		Gefunden					
$Ce(C_{10}H_7SO_3)_3 + 1\,aq = 773,1$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Ce	17,92	17,71	17,66	—	—	—	—
C	46,22	—	—	—	—	46,02	45,95
H	2,88	—	—	—	—	2,76	2,8
S	12,35	—	—	12,31	12,15	—	—

VII. 0,3640 g verloren bei 100—125° 0,0079 H_2O und gaben dann 0,0778 CeO_2.
VIII. 0,3161 g verloren 0,0075 H_2O und gaben dann 0,0691 CeO_2.
IX. 0,4195 g „ 0,0098 H_2O „ „ „ 0,0907 CeO_2.
X. 0,3439 g „ 0,0071 H_2O „ „ „ 0,0744 CeO_2.

Berechnet für		Gefunden			
$Ce(C_{10}H_7SO_3)_3$ = 755,2		VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	18,34	18,03	18,22	18,18	17,98
1 H_2O	2,31	2,17	2,40	2,36	2,09

Das Salz reagirte ziemlich stark sauer und gab mit essigsaurer Lösung von

Anilin auch nach langem Stehen keine Fällung,

Benzidin schon in der Kälte Fällung feiner Nadeln,

Weinsäure verhindert die Fällung nicht.

Mit wässriger Lösung von

NH_3 oder KOH: weisses $Ce(OH)_3$;

KOH + H_2O_2: CeO_2;

$(NH_4)_2C_2O_4$: sofortige Fällung;

$BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$: schwache Trübung.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Ammoniak erzeugt auch in der Kälte stark schleimigen Niederschlag von blaurother Farbe, der sich beim Kochen als schweres, blaues Pulver langsam abschied. Oxysäuren der aliphatischen Reihe verhindern in diesen wässrigen Lösungen die Entstehung von Niederschlägen.

Naphtalin-β-sulfosaures Cer, $Ce(C_{10}H_7SO_3)_3$ + 1 aq = 773,1.

Die Darstellung der freien Naphtalin-β-sulfosäure geschah wie bei der α-Säure über das Chlorid. Mit der so hergestellten reinen Säure und dem aus Ceronitrat frisch bereiteten Cercarbonat wurde das reine Salz dargestellt, indem zunächst in der Kälte portionenweise das Carbonat unter ständigem Rühren zugegeben, dann nach Lösung der Hauptmenge auf dem Wasserbade erwärmt und concentrirt wurde. Es ergaben sich circa 80—85 pC. reines Salz.

Das β-naphtalinsulfosaure Cer krystallisirt nach dem Erkalten in ziemlich grossen, weissen, lebhaft seideglänzenden Blättchen aus, die sich etwas fettig anfühlen. Das Salz verlor im Exsiccator schnell Krystallwasser, schien dabei jedoch $^1/_2$ Mol. desselben zähe festzuhalten. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator oder längerem Liegen an der Luft gab es auch

den letzten Rest Krystallwasser ab. Der Seidenglanz des Salzes verschwand in fast allen Fällen.

0,4128 g, lufttrocken, verloren bei 105—125° 0,0095 H_2O und gaben 0,0909 CeO_2.
0,4026 g verloren 0,0092 H_2O und gaben 0,0891 CeO_2.
0,3783 g „ 0,0087 H_2O „ „ 0,0831 CeO_2.
0,5663 g, wasserhaltig, gaben 0,1236 CeO_2.
0,5956 g „ „ 0,5285 $BaSO_4$.
0,2769 g „ „ 0,4679 CO_2 und 0,0719 H_2O.

Berechnet für $Ce[C_{10}H_7(SO_3)]_3 + 1\,aq$ = 778,1		Gefunden		
Ce	17,92	17,76		
C	46,22	46,08		
H	2,97	2,88		
S	12,35	12,19		
1 H_2O	2,34	2,30	2,28	2,29

Berechnet für $Ce(C_{10}H_7SO_3)_3$ = 755,2		Gefunden		
Ce	18,34	18,28	18,43	18,29

Das Salz verliert sein Krystallwasser im Exsiccator, ebenso an der Luft, jedoch langsam, im Gegensatz zum α-Salz. Beim Auflösen nimmt es zögernd seinen ursprünglichen Wassergehalt an. Darauf ist die Schwerlöslichkeit aller Ceronaphtalinsulfonate zurückzuführen.

Eine wässrige Lösung des Cernaphtalin-β-sulfonates giebt mit Lösungen von

NH_3 und H_2O_2: sofortige Fällung von CeO_2;
KOH: Fällung $[Ce(OH)_3]$;
$(NH_4)_2C_2O_4$: sofortige Fällung;
$BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$: schwache Trübung.
Weinsäure verhindert die Fällungen.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Ammonium erzeugt einen starken blaurothen, salzsaures oder essigsaures Benzidin einen kleinkrystallinischen Niederschlag, der in kochendem Wasser leicht löslich ist. Weinsäure verhindert hier die Fällungen nicht. o-Toluidin und Anilin ergeben nach dem Schütteln in der Kälte ähnliche Niederschläge.

Ein naphtalin-β-saures Cer, welches mit zwei Mol. Wasser krystallisirt, und zwar in langen, schmalen, durchsichtigen Nadeln, wurde beim Lösen von Cerdioxyd in concentrirter Naphtalin-β-sulfosäure erhalten. Salze vielwerthigen Cers konnten wir aus den Naphtalinsulfosäuren auf keine Weise gewinnen.

B. Naphtalindisulfosaure Cersalze.

Naphtalin-1-5-disulfosaures Cer,

$Ce[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + {}^1/_2\,aq = 1138.$

85 g 1,5-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzp. 183°, im Magnesiumchloridbade[1]) im Vacuum von den Phosphorchloriden befreit, mit Eiswasser gewaschen und schliesslich aus Benzol mit Petroläther rein gewonnen, gaben 72,5 g reine 1-5-Naphtalindisulfosäure. Sie bildete kleine, weissröthliche, hygroskopische Blättchen mit ziemlich lebhaftem Perlmutterglanz, reagirte stark sauer und zerfloss in wenig Wasser zu einer öligen Flüssigkeit ähnlich der concentrirten Schwefelsäure. Die Säurelösung sah schwach rosa gefärbt aus und hatte einen eigenthümlichen, bitterlich adstringirenden Geschmack. Die Säure wurde noch heiss in ein vorher tarirtes gut schliessendes Gefäss zur Aufbewahrung möglichst schnell eingefüllt.

Zur Darstellung des Cerosalzes wurden z. B. 7,59 g Cercarbonat in circa 14,8 g Säure (auf ein Liter Wasser) gelöst und die Lösung eingeengt. Als erstes Product der Krystallisation resultiren circa 15,70 g Salz, entsprechend 81,2 pC. der Theorie. Aus den eingedampften Mutterlaugen liessen sich weitere 3 g gewinnen. Die Gesammtausbeute betrug circa

[1]) Die bei der Karnallitverarbeitung in der Stassfurter Industrie als lästiges Nebenproduct auftretende Chlormagnesiumlauge lässt sich, wie im hiesigen Laboratorium festgestellt worden ist, überhaupt sehr zweckmässig als Bad für Gefässe benutzen, in denen eine Temperatur von 110—125° constant gehalten werden soll. Giebt man der Lauge noch rohes Chlorcalcium zu, so gelingt es leicht, die Temperatur für das siedende Bad bis 140° zu erhöhen.

17,6 g = 90,7 pC. der Theorie. Das abgesaugte, mehrmals umkrystallisirte Salz wurde lufttrocken analysirt.

Das Salz verliert bei 180°, also bei unverhältnissmässig hoher Temperatur, sein Krystallwasser völlig. Zu beachten ist die Befreiung des Salzes von etwa anhaftenden Mutterlaugen, die in diesem Falle fast reine überschüssige Säure enthielten. Bei den sich leicht verfilzenden Krystallen wurde anderenfalls die überschüssige Säure festgehalten und gab dann Anlass zu fehlerhaften Analysenresultaten. Deshalb wurde das frisch bereitete Salz vor seiner Untersuchung in dünner Schicht auf einer Porzellannutsche ausgebreitet und ohne Rücksicht auf etwaige Verluste rasch mit Alkohol und Aether übergossen und zwischen Fliesspapier auf das Sorgfältigste getrocknet.

Das Salz zeigte sich verhältnissmässig beständig. Es liess sich ohne Zersetzung mehrere Male — versucht wurden fünf Mal — umkrystallisiren, lösen, eindampfen und auch ziemlich hoch erhitzen, wenn nur die Temperatur dabei langsam gesteigert wurde. Eine weitere Portion des Ceronaphtalin-1-5-disulfonates wurde durch Umsetzung zwischen Ceronitrat, $C_2(NO_3)_6 + 6\,H_2O$ [*]), und dem naphtalin-1-5-disulfosauren Natrium, im Handel bekannt unter der Bezeichnung Armstrongsalz, hergestellt.

4 g reines $Ce_2(NO_3)_6 + 6\,aq$ wurden in der geringsten Menge kalten Wassers gelöst (3 ccm) und dazu eine concentrirte Lösung von 5,5 g Armstrongsalz gegeben. Das Salz schied sich sofort als Krystallbrei ab; es konnten 4,9 g statt 5,69 g gewonnen werden. Ein erheblicher Verlust wurde durch das häufige Umkrystallisiren, das zur Reinigung vom entstandenen $NaNO_3$ unbedingt erforderlich war, verursacht. Völlig natriumfreies Salz war nur erhältlich in einer Ausbeute, die circa 68 pC. der Theorie entsprach, mithin 3,9—4 g. Das Salz reagirt sauer.

---

*) Das verwandte Cernitrat hatte theils sechs, theils neun Mol. Krystallwasser.

I. 0,7182 g, lufttrocken, gaben bei 180° 0,0054 H_2O und hinterliessen 0,2120 CeO_2.
II. 0,6887 g gaben 0,0045 H_2O und 0,1908 CeO_2.
III. 0,6954 g, wasserhaltig, gaben 0,2075 CeO_2.
IV. 0,7519 g „ „ 0,2254 CeO_2.
V. 0,3446 g „ „ 0,4221 $BaSO_4$.
VI. 0,3641 g „ „ 0,4424 $BaSO_4$.
VII. 0,1559 g „ „ 0,1782 CO_2 und 0,0248 H_2O.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ = 1129		Gefunden I.	II.
Ce	24,54	24,36	24,42
$^1/_2 H_2O$	0,79	0,76	0,70

Berechnet für $C_2[C_{10}H_6(SO_3)]_3 + {}^1/_2$ aq = 1138		Gefunden III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	24,34	24,29	24,40	—	—	—
S	16,78	—	—	16,82	16,69	—
C	31,41	—	—	—	—	31,30
H	1,67	—	—	—	—	1,78

VIII. 0,2009 g getrocknetes Salz gaben 0,0280 H_2O und 0,2318 CO_2.
IX. 0,5508 g „ „ „ 0,1947 CeO_2.
X. 0,5997 g „ „ „ 0,1802 CeO_2.
XI. 0,2999 g „ „ „ 0,3671 $BaSO_4$.
XII. 0,3152 g „ „ „ 0,3879 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)]_3 + {}^1/_4$ aq = 1133		Gefunden VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Ce	24,43	—	24,36	24,45	—	—
C	31,52	31,47	—	—	—	—
H	1,61	1,56	—	—	—	—
S	16,85	—	—	—	16,82	16,90

Naphtalin-2-7-disulfosaures Cer,

$Ce[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ + 3 aq = 1183.

Aus 95 g reinem 1-6-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzpunkt 162° krystallisirte Disulfosäure (Theorie 84,5 g). Die Ausbeute an Cersalz blieb aber hinter derjenigen des isomeren 1-5-Salzes zurück. Aber auch durch Umsetzung des 1-6-naphtalindisulfosauren Natriums mit Cernitrat lässt sich dieses

Salz mit einer Ausbeute von etwa 80 pC. der Theorie erhalten.

I. 0,3741 g, lufttrocken, verloren bei 150—155° 0,0170 H_2O und gaben 0,1079 CeO_2.

II. 0,4562 g verloren 0,0202 H_2O und gaben 0,1298 CeO_2.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ = 1129		Gefunden I.	Gefunden II.
Ce	24,54	24,59	24,23
3 H_2O	4,75	4,54	4,43

III. 0,4973 g, wasserhaltig, gaben 0,1423 CeO_2.

IV. 0,2143 g „ „ 0,0375 H_2O und 0,2368 CO_2.

V. 0,2508 g „ „ 0,0451 H_2O „ 0,2764 CO_2.

VI. 0,6001 g „ „ 0,6998 $BaSO_4$.

VII. 0,5987 g „ „ 0,6967 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 3$ aq = 1183		Gefunden III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	23,42	23,28	—	—	—	—
C	30,21	—	30,14	30,05	—	—
H	2,03	—	1,96	2,01	—	—
S	16,14	—	—	—	16,02	15,99

Das Salz verlor sein Krystallwasser nicht nur im Exsiccator, sondern auch bei längerem Stehen an der Luft vollständig.

VIII. 0,3860, drei Wochen im Exsiccator getrocknet, verloren 0,0171 H_2O und gaben 0,1103 CeO_2.

IX. 0,3912 g verloren 0,0168 H_2O und gaben 0,1113 CeO_2.

X. 0,5901 g, wasserfrei, gaben 0,7199 $BaSO_4$.

XI. 0,6220 g „ „ 0,7663 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ = 1129		Gefunden VIII.	IX.	X.	XI.
Ce	24,54	24,33	24,17	—	—
S	16,92	—	—	16,76	16,93
3 aq	4,75	4,43	4,29	—	—

XII. 0,3905 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,1162 CeO_2.

XIII. 0,3612 g vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,1093 CeO_2.

XIV. 0,6090 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,7399 $BaSO_4$.

XV. 0,6103 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,7431 $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden			
$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ wasserfrei = 1129		XII.	XIII.	XIV.	XV.
Ce	24,54	24,22	24,46	—	—
S	16,92	—	—	16,69	16,73

Das Salz reagirt stark sauer und giebt mit einer essigsauren Benzidinlösung schon in der Wärme eine Krystallisation feiner, glänzender Blättchen von 2-7-naphtalindisulfosaurem Benzidin[4]).

Naphtalin-2-6-disulfosaures Cer,

$$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 1\,aq = 1147.$$

105 g reines 2-6-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzpunkt 226° gaben 86 g grosskrystallisirte Disulfosäure (93,5 pC. der Theorie). Aus je 20 g dieser Säure wurden mit 9 g Cercarbonat etwa 15 g reines Cersalz (68 pC. der Theorie) erhalten. Durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz wird das Cersalz nur ziemlich schwer natriumfrei gewonnen.

I. 0,3594 g verloren bei 105—135° 0,0031 H_2O, bei 140—160° weitere 0,0022 H_2O und gaben 0,1061 CeO_2.

II. 1,5320 g verloren bei 105—135° 0,0112 H_2O, bei 140—160° weitere 0,0108 H_2O und gaben 0,4522 CeO_2.

III. 1,6036 g verloren bei 105—135° 0,0121 H_2O, bei 140—160° weitere 0,0136 H_2O und gaben 0,4768 CeO_2.

IV. 1,4096 g verloren bei 105—135° 0,0104 H_2O, bei 140—160° weitere 0,0096 H_2O und gaben 0,4151 CeO_2.

Berechnet für		Gefunden			
$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3$ = 1129		I.	II.	III.	IV.
Ce	24,54	24,38	24,31	24,58	24,32
H_2O	1,56	1,47	1,44	1,60	1,43

V. 0,3105 g, wasserhaltig, gaben 0,3747 $BaSO_4$.
VI. 0,2971 g „ „ 0,3612 $BaSO_4$.
VII. 0,1539 g „ „ 0,1751 CO_2 und 0,0230 H_2O.
VIII. 0,2468 g „ „ 0,2813 CO_2 „ 0,0378 HO_2.

[4]) Erdmann, diese Annalen **275**, 298 (1893).

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 1 aq = 1147$		Gefunden			
		V.	VI.	VII.	VIII.
C	31,16	—	—	30,77	31,09
S	16,65	16,58	16,60	—	—
H	1,94	—	—	1,67	1,71

IX. 0,4278 g, bei 135° getrocknet, gaben 0,1273 CeO_2.
X. 0,2834 g „ 135° „ „ 0,3858 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + {}^1/_2 aq = 1138$		Gefunden	
		IX.	X.
Ce	24,34	24,21	—
S	16,78	—	16,74

Berechnet für	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
${}^1/_2 aq = 0,78$	0,86	0,73	0,75	0,74

Dass das Salz beim Erhitzen ein halbes Molekül Krystallwasser zurückhält, scheint damit zusammenzuhängen, dass wasserfrei gewordenes Salz die Analysensubstanz firnisartig bedeckt und weiteren Wasseraustritt verhindert. So kann man sich wenigstens die merkwürdige Thatsache erklären, dass im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst beim Aufbewahren an der Luft, eine stärkere Abnahme stattfindet als bei 135°.

XI. 0,7826 g verloren im Exsiccator 0,0071 H_2O und gaben 0,2165 CeO_2.
XII. 0,8019 g verloren 0,0085 H_2O und gaben 0,2381 CeO_2.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + {}^1/_2 aq = 1135$		Gefunden	
		XI.	XII.
Ce	24,41	24,29	24,42
${}^1/_2 aq$	1,04	0,97	1,06

XIII. 0,8936 g verloren an der Luft 0,0094 H_2O und gaben 0,2657 CeO_2.
XIV. 0,8571 g verloren 0,0087 H_2O und gaben 0,2542 CeO_2.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + {}^1/_2 aq = 1135$		Gefunden	
		XIII.	XIV.
Ce	24,41	24,44	24,37
${}^1/_2 aq$	1,0	1,09	1,01

Naphtalin-1-6-disulfosaures Cer,

$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 4aq = 1201.$

Die Isolirung der 1-6-Naphtalindisulfosäure bietet besondere Schwierigkeiten. Man krystallisirt das Chlorid am besten aus Benzonitril um und gewinnt so allenfalls gegen 40 pC. der Theorie an reinem Chlorid vom Schmelzp. 129°. Die Verseifung geht dann glatt; wir erhielten aus 40 g Chlorid 33 g Säure (Theorie 35,5). Das Cersalz konnte, wie aus der freien Säure, so auch mit gleichen Eigenschaften durch doppelte Umsetzung erhalten werden und zwar am besten, wenn das Anderthalbfache der berechneten Menge Natriumsalz verwendet wurde. Es verlor sein Krystallwasser leicht sowohl im Exsiccator als in der Wärme.

I. 0,3471 g verloren bei 105—150° 0,0208 H_2O und gaben 0,0964 CeO_2.

II. 0,3809 g verloren 0,0221 H_2O und gaben 0,1072 CeO_2.

III. 0,4168 g „ 0,0239 H_2O „ „ 0,1170 CeO_2.

IV. 0,3975 g „ 0,0238 H_2O „ „ 0,1129 CeO_2.

Berechnet für	$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 = 1129$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ce	24,54	24,41	24,31	24,45	24,58
4 aq	5,96	5,94	5,80	5,73	5,99

V. 0,4906 g, wasserhaltig, gaben 0,1383 CeO_2.

VI. 0,5121 g „ „ 0,1449 CeO_2.

VII. 0,3200 g „ „ 0,3677 $BaSO_4$.

VIII. 0,3561 g „ „ 0,4097 $BaSO_4$.

IX. 0,2417 g „ „ 0,2618 CO_2 und 0,0451 H_2O.

X. 0,1823 g „ „ 0,1988 CO_2 „ 0,0365 H_2O.

Berechnet für	$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3+4aq=1201$	Gefunden					
		V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	23,07	22,94	23,02	—	—	—	—
S	15,91	—	—	15,79	15,84	—	—
C	29,76	—	—	—	—	29,54	29,89
H	2,17	—	—	—	—	2,09	2,24

C. Naphtalintrisulfosaure Cersalze.

Bei der Darstellung der Säurechloride der im Folgenden beschriebenen Trisulfosäuren treten wesentlich neue Gesichts-

punkte nicht hinzu. Die 1-3-6- und 1-3-7-Chloride liessen sich mit den berechneten Mengen Phosphorchlorid nach Zugabe überschüssigen Phosphoroxychlorides ziemlich leicht auf dem bereits beschriebenen Wege gewinnen. Einige Schwierigkeit bot das Chlorid der Naphtalin-1-3-5-trisulfosäure, das erstens einen starken Ueberschuss an Oxychlorid erforderte, zweitens die Neigung zeigte, bei seiner Reinigung und Umkrystallisation aus Benzol und Petroläther sich schmierig abzuscheiden, ähnlich dem Naphtalin-1-6-disulfosäurechlorid. Der Uebelstand konnte jedoch im Gegensatz zu dem eben genannten durch Hinzufügung von Blutkohle zu der Benzollösung des Chlorides leicht behoben werden.

Naphtalin-1-3-5-trisulfosaures Cer,

$CeC_{10}H_5(SO_3)_3 + {}^3/_4 aq = 515.$

Das 1-3-5-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzp. 146° wurde in guter Ausbeute erhalten und lieferte die freie Säure in Form äusserst zerfliesslicher Krystalle, die an der Luft zu einer der concentrirten Schwefelsäure ähnlichen öligen Flüssigkeit zerfliessen. Die ölige Säure wird schon durch Spuren von Staub gefärbt, ganz wie concentrirte Schwefelsäure. Das Cersalz bildet weisse Schuppen und lässt sich auch durch doppelte Umsetzung erhalten. Es verliert sowohl beim Erhitzen als auch im Exsiccator leicht seine ohnehin geringe Menge Krystallwasser und verwittert schon an der Luft.

I. 0,8991 g, wasserhaltig, gaben 0,2958 CeO_2.
II. 0,3042 g, „ „ 0,4089 $BaSO_4$.
III. 0,3217 g, „ „ 0,4356 $BaSO_4$.
IV. 0,3711 g, „ „ 0,3130 CO_2 und 0,0431 H_2O.

Berechnet für		Gefunden			
$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] + {}^1/_4 aq = 515$		I.	II.	III.	IV.
Ce	26,93	26,77	—	—	—
C	23,16	—	—	—	23,00
S	18,57	—	18,47	18,61	—
H	1,26	—	—	—	1,30

V. 0,4103 g verloren bei 125° 0,0112 H_2O und gaben 0,1341 CeO_2.
VI. 0,4324 g „ „ 125° 0,0108 H_2O „ „ 0,1424 CeO_2.
VII. 0,7994 g „ „ 125° 0,0206 H_2O „ „ 0,2658 CeO_2.
VIII. 0,2567 g getrocknet bei 125° gaben 0,3526 $BaSO_4$.

Berechnet für $CeC_{10}H_5(SO_3)_3$ = 1002		Gefunden V.	VI.	VII.	VIII.
Ce	27,65	27,33	27,48	27,76	—
S	19,06	—	—	—	18,87
$1^1/_2$ aq	2,6	2,73	2,50	2,58	—

IX. 0,6572 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,9064 $BaSO_4$.
X. 0,3260 g, „ „ „ „ 0,4510 $BaSO_4$.
XI. 0,4227 g, „ „ „ „ 0,1433 CeO_2.

Berechnet für $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3]$ = 501		Gefunden IX.	X.	XI.
Ce	27,65	—	—	27,58
S	19,06	18,94	19,01	—

Das Salz reagirte auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren sauer. Die bekannten Cerreactionen wurden auch hier ohne wesentliche Neuerscheinungen erhalten. Der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd führt bei längerem Erhitzen zu einer Zerstörung der Säure. Eine Lösung von essigsaurem Benzidin erzeugte in der wässrigen Salzlösung einen feinkrystallinischen Niederschlag, der langsam ausfiel.

Naphtalin-1-3-6-trisulfosaures Cer,

$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] + {}^3/_4 aq$ = 515.

Das in undurchsichtigen, leicht gelb gefärbten Schuppen sich abscheidende Salz zeigte wenig hervortretenden Seidenglanz und verlor schneller als das beständigere naphtalin-1-3-5-trisulfosaure Cer sein Krystallwasser an der Luft und im Exsiccator; während das erstgenannte Salz circa $^3/_4$ Mol. Krystallwasser nur zögernd abgab, konnte bei dem vorliegenden 1-3-6-Trisulfonat eine derartige Beobachtung bei dahinzielenden Versuchen nicht gemacht werden. Der Krystallwasserverlust war im Exsiccator nach circa einer Woche vollständig, an der Luft in circa 10—12 Tagen.

I. 0,3865 g, wasserhaltig, gaben 0,1275 CeO_2.
II. 0,4017 g, „ „ 0,1317 Ce_2O.
III. 0,3429 g, „ „ 0,4362 $BaSO_4$.
IV. 0,3540 g, „ „ 0,4778 $BaSO_4$.
V. 0,1901 g, „ „ 0,0210 H_2O und 0,1598 CO_2.

Berechnet für $CeC_{10}H_6(SO_3)_3 + {}^3/_4 aq$ = 515		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	26,93	26,83	26,68	—	—	—
S	18,57	—	—	18,45	18,54	—
C	23,16	—	—	—	—	22,93
H	1,26	—	—	—	—	1,24

VI. 0,5999 g, bei 125—130° getrocknet, verloren 0,0158 H_2O und gaben 0,1978 CeO_2.

VII. 0,6531 g, getrocknet, verloren 0,0165 H_2O und gaben 0,2160 CeO_2.

VIII. 0,6274 g getrocknetes Salz hatten einen Wasserverlust von 0,0154 H_2O und gaben 0,2083 CeO_2.

IX. 0,5668 g hatten einen Wasserverlust von 0,0146 H_2O und gaben 0,7633 $BaSO_4$.

X. 0,6028 g hatten einen Wasserverlust von 0,0150 H_2O und gaben 0,8084 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3]$ = 501		Gefunden VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	27,65	27,55	27,61	27,69	—	—
S	19,06	—	—	—	18,99	18,90
$1^1/_2$ aq	2,61	2,67	2,53	2,54	2,62	2,49

Die Verwitterung des Salzes an der Luft, die Krystallwasserabnahme im Exsiccator erfolgt schneller als bei dem vorhergenannten Ceronaphtalin-1-3-5-sulfonat. Ob beim Liegen an der Luft ein kleiner Rest Krystallwasser nicht doch erhalten bleibt, sei dahingestellt.

XI. 0,6244 g, vier Wochen lang im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2124 CeO_2.
XII. 0,5997 g, getrocknet, gaben 0,2037 CeO_2.
XIII. 0,6254 g, „ „ 0,8650 $BaSO_4$.
XIV. 0,6539 g, „ „ 0,9046 $BaSO_4$.

Berechnet für $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3]$ = 501		Gefunden XI.	XII.	XIII.	XIV.
Ce	27,65	27,67	27,64	—	—
S	19,06	—	—	19,04	19,01

XV. 0,6312 g, vier bis fünf Wochen an der Luft getrocknet, ergaben 0,2155 CeO_2.

XVI. 0,6095 g, getrocknet, ergaben 0,2067 CeO_2.

XVII. 0,5892 g, „ „ 0,8145 $BaSO_4$.

XVIII. 0,6173 g, „ „ 0,8529 $BaSO_4$.

	Berechnet für $CeC_{10}H_6(SO_3)_2 = 501$	Gefunden XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
Ce	27,65	27,53	27,60	—	—
S	19,06	—	—	19,00	18,98

Naphtalin-1-3-7-trisulfosaures Cer,

$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3]_3 + {}^5/_4 aq = 524.$

Als letzte der Naphtalintrisulfosäuren wurde die neben den bereits behandelten am längsten bekannte, die Naphtalin-1-3-7-trisulfosäure, aus ihrem Chlorid vom Schmelzp. 166° in guter Ausbeute, freilich nicht krystallisirt, erhalten. Ihr Cersalz krystallisirt, zweckmässig bei etwas Säureüberschuss, in derben Krusten und lässt sich auch durch doppelte Umsetzung erhalten. Es verwittert schnell und lässt sich im Exsiccator leicht wasserfrei erhalten, nicht aber im Trockenschranke, offenbar aus den schon beim 2-6-naphtalindisulfosauren Cer auf Seite 175 erörterten Gründen.

I. 0,5814 g, bei 100—155° getrocknet, verloren 0,0197 H_2O und lieferten 0,1876 CeO_2.

II. 0,5203 g verloren 0,0169 H_2O und gaben 0,1684 CeO_2.

III. 0,3524 g „ 0,0119 H_2O „ „ 0,4629 $BaSO_4$.

IV. 0,3824 g „ 0,0127 H_2O „ „ 0,5061 $BaSO_4$.

V. 0,2124 g trocknes Salz gaben 0,1856 CO_2 und 0,0193 H_2O.

	Berechnet für $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] + {}^1/_4 aq = 506$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	27,40	27,17	27,22	—	—	—
S	18,89	—	—	18,67	18,81	—
C	23,57	—	—	—	—	23,63
H	1,09	—	—	—	—	1,08
2 Mol H_2O		3,42	3,39	3,25	3,37	3,44

VI. 0,5009 g, lufttrocken, gaben 0,1649 CeO_2.

VII. 0,5278 g, „ „ 0,1726 CeO_2.

VIII. 0,5436 g, „ „ 0,1750 CeO_2.

IX. 0,6431 g, lufttrocken, gaben 0,2089 CeO_2.
X. 0,3117 g, „ „ 0,4101 $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden				
$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] + {}^5/_4 aq = 524$		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	26,46	26,78	26,61	26,34	26,41	—
S	18,24	—	—	—	—	18,07

XI. 0,4099 g, drei Wochen im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1598 CO_2.
XII. 0,3839 g, getrocknet, gaben 0,5801 $BaSO_4$.
XIII. 0,3830 g, „ „ 0,0172 H_2O und 0,1663 CO_2.

Berechnet für		Gefunden		
$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] = 501$		XI.	XII.	XIII.
Ce	27,65	27,52	—	—
S	19,06	—	18,97	—
C	23,78	—	—	23,69
H	1,00	—	—	1,05

Mehrere Wochen der Einwirkung der Luft ausgesetzt, lieferte das Salz folgende Resultate:

XIV. 0,6127 g gaben 0,2046 CeO_2.
XV. 0,6315 g „ 0,2144 CeO_2.
XVI. 0,6309 g „ 0,2109 CeO_2.
XVII. 0,4099 g „ 0,5576 $BaSO_4$.
XVIII. 0,4186 g „ 0,5702 $BaSO_4$.
XIX. 0,2618 g „ 0,2234 CO_2 und 0,0279 H_2O.

Berechnet für		Gefunden					
$Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3 + {}^1/_2 aq = 510$		XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.
Ce	27,16	27,16	27,24	27,19	—	—	—
S	18,73	—	—	—	18,69	18,72	—
C	23,25	—	—	—	—	—	23,27
H	1,18	—	—	—	—	—	1,19

D. Naphtolsulfosaure Cersalze.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Cer,

$Ce(C_{10}H_6OHSO_3)_3 + 3 aq = 856,5.$

Die freie Naphtolsulfosäure, sowie ihr Ammoniumsalz wurden nach dem von Erdmann angegebenen Verfahren[5])

[5]) Diese Annalen **247**, 346 (1888).

aus dem inneren Anhydrid der Säure, dem Naphtsulfon, gewonnen.

Bei der Herstellung des naphtolsulfosauren Cersalzes durch doppelten Umsatz wurde ein geringer Ueberschuss des Ammoniumsalzes angewandt. Es entstand schon in verdünnten Lösungen bei Temperaturen von 15—17° ein blaubrauner amorpher Niederschlag, der sich sehr rasch beim Kochen, langsam beim Stehen an der Luft tief dunkelblau färbte. Wegen dieser, zumal bei allen Versuchen zur Auflösung, rapid eintretenden Verfärbung und der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit musste unter Verzicht auf eine Reinigung die Untersuchung des frisch bereiteten Salzes vorgenommen werden. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer farblos abgelaufen waren; er wurde dabei stets mit überstehendem Wasser bedeckt gehalten, schliesslich rasch abgesaugt, auf Thontellern, dann zwischen Fliesspapier getrocknet und sofort analysirt.

I. 0,4471 g, wasserhaltig, gaben 0,0871 CeO_2.
II. 0,5633 g, „ „ 0,1104 CeO_2.
III. 0,6324 g, „ „ 0,1247 CeO_2.
IV. 0,6518 g, „ „ 0,1291 CeO_2.
V. 0,6369 g, „ „ 0,1271 CeO_2.
VI. 0,6554 g, „ „ 0,1302 CeO_2.
VII. 0,4869 g, „ „ 0,3871 $BaSO_4$.
VIII. 0,4532 g, „ „ 0,3652 $BaSO_4$.
IX. 0,5107 g, „ „ 0,4136 $BaSO_4$.
X. 0,4899 g, „ „ 0,7451 CO_2 und 0,1433 H_2O.

Berechnet für $Ce[C_{10}H_6OHSO_3]_3 + 3\,aq = 856{,}5$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	16,17	15,85	15,94	16,04	16,12	16,24
S	11,15	—	—	—	—	—
C	41,72	—	—	—	—	—
H	3,15	—	—	—	—	—
		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	16,17	16,15	—	—	—	—
S	11,15	—	10,91	11,07	11,13	—
C	41,72	—	—	—	—	41,49
H	3,15	—	—	—	—	3,28

XI. 0,7655 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0,0481 H_2O und die zurückbleibenden 0,7174 g lieferten beim Glühen 0,1513 CeO_2.

XII. 0,7467 g lufttrocknes Salz gaben 0,0459 H_2O und die zurückbleibenden 0,7008 g lieferten beim Glühen 0,1483 CeO_2.

XIII. 0,7691 g lufttrocknes Salz gaben 0,0479 H_2O und die zurückbleibenden 0,7212 g lieferten beim Glühen 0,1516 CeO_2.

XIV. 0,4251 g lufttrocknes Salz verloren 0,0264 H_2O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3423 $BaSO_4$.

XV. 0,4432 g lufttrocknes Salz gaben 0,0256 H_2O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3573 $BaSO_4$.

XVI. 0,4478 g lufttrocknes Salz gaben 0,0269 H_2O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3576 $BaSO_4$.

XVII. 0,4565 g lufttrocknes Salz gaben 0,0284 H_2O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3691 $BaSO_4$.

XVIII. 0,5204 g lufttrocknes Salz verloren 0,0322 H_2O und die zurückbleibenden 0,4882 g gaben bei der Verbrennung 0,7944 CO_2 und 0,1274 H_2O.

Berechnet für		Gefunden							
$Ce(C_{10}H_6SO_4)_3$ = 802,9		XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
Ce	17.25	17,16	17,22	17,10	—	—	—	—	—
S	11,90	—	—	—	11,80	11,76	11,68	11,84	—
C	44,50	—	—	—	—	—	—	—	44,37
H	2,62	—	—	—	—	—	—	—	2,92
3 aq	6,26	6,28	6,15	6,23	6,21	5,74	6,09	6,23	6,19

Das Salz reagirt schwach sauer, zersetzt sich, wie oben angegeben, ungemein leicht, löst sich in allen Säuren schon in der Kälte mit blaurother Farbe und zeigt die bekannten Cerreactionen.

Als aber die freie Oxysulfosäure auf Cercarbonat einwirkte, wurde eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Es waren 15 g Cercarbonat in eine Lösung von 60 g Säure in 5 Liter Wasser eingetragen und die Lösung auf einem Gasofen erhitzt. Nachdem anfangs Lösung eingetreten war, schied sich sehr bald während des Kochens ein schweres, zu Boden sinkendes, blaues Pulver ab, das im Aussehen ungemein dem vorbeschriebenen Salze glich.

Dieser blaue Körper wurde abfiltrirt und getrocknet. Da

sich in der anfangs hellblauen Masse Cercarbonatpartikelchen noch zeigten, wurde die Masse in möglichst concentrirte freie Oxynaphtalinsulfosäure eingetragen und dieses Reactionsgemisch mehrere Stunden andauernd erhitzt. Der dunkel indigofarbene Körper wurde abfiltrirt und gewaschen. In der abfiltrirten Lösung konnte Cer überhaupt nicht nachgewiesen werden, dagegen zeigte sich das Salz ausserordentlich reich an Cer. Die Analyse ergab:

XIX. 0,2762 g blaue Substanz gaben 0,0990 CeO_2.
XX. 0,2228 g „ „ „ 0,0803 CeO_2.
XXI. 0,3404 g „ „ „ 0,1227 CeO_2.
XXII. 0,2147 g „ „ „ 0,0781 CeO_2.
XXIII. 0,3175 g „ „ „ 0,2409 $BaSO_4$.
XXIV. 0,3337 g „ „ „ 0,2461 $BaSO_4$.
XXV. 0,4165 g „ „ „ 0,3063 $BaSO_4$.
XXVI. 0,2045 g „ „ „ 0,1513 $BaSO_4$.
XXVII. 0,4107 g „ „ „ 0,5714 CO_2 und 0,0759 H_2O.

Berechnet für $Ce_2\left(\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}>C_{10}H_6\right)_3$ = 988,4		Gefunden				
		XIX.	XX.	XXI.	XXII.	XXIII.
Ce	29,52	29,16	29,32	29,33	29,60	—
S	10,17	—	—	—	—	10,42
C	38,08	—	—	—	—	—
H	1,92	—	—	—	—	—

		Gefunden			
		XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.
Ce	29,52	—	—	—	—
S	10,17	10,14	10,10	10,16	—
C	38,07	—	—	—	37,94
H	1,92	—	—	—	2,07

In diesem blauen Körper liegt also das basische Salz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure vor. Der Körper löst sich wie der durch Ammoniumsalz gefällte in allen Säuren, selbst in Essigsäure und schwefliger Säure mit hellblaurother Farbe, in Kalilauge in hellgelber Farbe, wobei Cerdioxyd theilweise als schweres, weisses Pulver zu Boden sinkt.

Chromotropsaures Cer (1-8-dioxy-naphtalin-3-6-disulfosaures Cer),

$Ce_2[C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2]_3 + 4aq = 1296.$

Die Darstellung des chromotropsauren Cers geschah, weil zahlreiche chromotropsaure Metallverbindungen als Lacke bekannt sind. Allerdings sind es in allen Fällen Doppelverbindungen mit Anilin, p-Nitranilin und Diazokörpern*).

Das Salz war aber nur darstellbar durch Aussalzen mit der mindestens drei- bis vierfachen Menge chromotropsauren Natriums aus möglichst concentrirten Ceronitratlösungen; es schied sich in mikrokrystallinischen oder amorphen Massen von hell graubrauner Farbe ab. Diese wurden aus Wasser auf starken Zusatz von Alkohol mehrfach umkrystallisirt, bis die angestellte Flammenreaction Abwesenheit von Na erkennen liess. Das so gereinigte Product wurde aus Wasser umkrystallisirt, um Anwesenheit von Krystallalkohol zu vermeiden.

I. 0,3914 g wasserhaltig gaben 0,1023 CeO_2.
II. 0,4321 g „ „ 0,1132 CeO_2.
III. 0,4668 g „ „ 0,1206 CeO_2.
IV. 0,4498 g „ „ 0,1181 CeO_2.
V. 0,3281 g „ „ 0,3507 $BaSO_4$.
VI. 0,3573 g „ „ 0,3794 $BaSO_4$.
VII. 0,2998 g „ „ 0.3208 $BaSO_4$.
VIII. 0,2509 g „ „ 0,2530 CO_2 und 0,0521 H_2O.

Berechnet für $Ce_2[C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2]_3 + 4aq = 1296$		Gefunden			
		I.	II.	II.	IV.
Ce	21,37	21,23	21,31	21,02	21,35
S	14,78	—	—	—	—
C	27,57	—	—	—	—
H	2,01	—	—	—	—

		Gefunden			
		V.	VI.	VII.	VIII.
Ce	21,37	—	—	—	—
S	14,78	14,69	14,52	14,70	—
C	27,57	—	—	—	27.51
H	2,01	—	—	—	2,31

*) D. R. P. 69095 vom 14. Mai 1890; D. R. P. 67563 vom Jahre 1891.

IX. 0,6327 g verloren bei 195° 0,0319 H_2O und gaben 0,1641 CeO_2.
X. 0,7019 g „ 0,0377 H_2O und gaben 0,1836 CeO_2.
XI. 0,6533 g gaben 0,0355 H_2O „ 0,1714 CeO_2.
XII. 0,6145 g „ 0,0337 H_2O „ 0,1609 CeO_2.
XIII. 0,3205 g „ 0,0178 H_2O „ 0,3521 $BaSO_4$.
XIV. 0,3521 g „ 0,0187 H_2O „ 0,3735 $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden					
$Ce_2[C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2]_3$ = 1224,4		IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Ce	22,62	22,22	22,49	22,57	22,44	—	—
S	15,66	—	—	—	—	15,46	15,39
4 aq	5,52	5,04	5,37	5,43	5,48	5,55	5,34

Das Salz reagirt sauer, zeigt die bekannten Cerreactionen, giebt beim Schütteln mit salz- oder essigsaurem Benzidin schon in der Kälte einen lackartigen, braunen bezw. federartigen, schwer löslichen, grauweissen Niederschlag. Das Salz zeigte keine besondere Neigung in eine basische Verbindung überzugehen, wie sie für das 1-8-oxynaphtalinsulfosaure Cer charakteristisch ist. Erst nach wochenlangem Stehen der concentrirten Salzlösung nahmen die sich abscheidenden Randkrystalle schwache Blaufärbung an.

Anthrachinonsulfosaures Cer,

$$Ce\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3SO_3\right]_3 + 3\,aq = 1047.$$

Das Salz schied sich aus verdünnten wie aus concentrirten Lösungen in sehr schön ausgeprägten, hellgelbgrünen Blättern von lebhaftem Glanze aus. Es ist sehr beständig, lässt sich demgemäss ausgezeichnet umkrystallisiren und reinigen. Es reagirt kräftig sauer, zeigt die bekannten Cerreactionen und giebt namentlich mit Benzidin, Anilin und Tolidin unlösliche Niederschläge.

I. 0,2695 g, wasserhaltig, gaben 0,0431 CeO_2.
II. 0,5021 g, „ „ 0,0813 CeO_2.
III. 0,6122 g, „ „ 0,0994 CeO_2.
IV. 0,6205 g, „ „ 0,1005 CeO_2.
V. 0,3521 g, „ „ 0,2301 $BaSO_4$.

VI. 0,3874 g, wasserhaltig, gaben 0,2558 $BaSO_4$.
VII. 0,2105 g, „ „ 0,3665 CO_2 und 0,0652 H_2O.

Berechnet für

$$Ce\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2SO_3\right]_3 + 3\,aq = 1047$$

Ce	13,23
S	9,12
C	47,79
H	2,53

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	13,01	13,17	13,21	13,14	—	—	—
S	—	—	—	—	8,98	9,05	—
C	—	—	—	—	—	—	47,49
H	—	—	—	—	—	—	2,92

VIII. 0,6431 g, bei 187—195° getrocknet, verloren 0,0321 H_2O und gaben 0,1039 CeO_2.
IX. 0,6904 g gaben 0,0359 H_2O und 0,1118 CeO_2.
X. 0,6675 g „ 0,0329 H_2O „ 0,1076 CeO_2.
XI. 0,3897 g „ 0,0196 H_2O „ 0,2561 $BaSO_4$.
XII. 0,3915 g „ 0,0199 H_2O „ 0,2592 $BaSO_4$.

Berechnet für

$$Ce\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2SO_3\right]_3 = 993,4$$

Ce	13,94
S	9,61
3aq	5,12

Gefunden

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Ce	13,83	13,90	13,77	—	—
S	—	—	—	9,51	9,58
3aq	4,99	5,20	4,93	5,03	5,08

Lanthan und Thor lieferten ähnliche Fällungen; aber ein Versuch, das Cerisalz zu erhalten, scheiterte unter tiefgehender Zersetzung des angewandten anthrachinonsulfosauren Natriums.

E. Löslichkeiten der isomeren Cersalze.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind in einem Goldschmidt-van 't Hoff'schen Apparate gemacht worden. Dieser gestattete bei verhältnissmässig geringen Salzmengen genaue Bestimmungen, bot ausserdem den Vortheil, bei zweckmässiger Thermoregulation die Temperaturen auf das Präciseste einzustellen. Die Lösungen sind durchweg, wie aus den Tabellen hervorgeht, bei 15° und 100° sechs Stunden lang mit der Wasserturbine gerührt worden, eine beliebige Menge abgesaugt und diese in der Platinschale gewogen und das aus ihr resultirende Cerdioxyd bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der besprochenen Salze.

	100 g Wasser bei 15° lösen g Salz	100 g Wasser bei 100° lösen g Salz	100 g Methylalkohol b. 15° lösen g Salz	100 g Aethylalkohol b. 15° lösen g Salz
Naphtalin-β-sulfosaures Cer + 1 aq	0,97	19,60	0,48	0,17
Naphtalin-α-sulfosaures Cer	1,36	27,58	0,71	0,23
Napthalin-1-5-disulfosaures Cer	0,51	3,88	0,04	0,01
Naphtalin-2-7-disulfosaures Cer	4,00	22,50	0,20	0,18
Naphtalin-2-6-disulfosaures Cer	7,41	24,88	1,86	0,90
Naphtalin-1-6-disulfosaures Cer	31,48	126,60	19,44	9,84
Naphtalin-1-3-5-trisulfosaures Cer	16,41	42,58	0,17	0,03
Naphtalin-1-3-6-trisulfosaures Cer	19,69	58,94	0,22	0,05
Naphtalin-1-3-7-trisulfosaures Cer	26,76	165,42	0,22	0,10
Naphtalin-β-sulfosaures Cer + 2 aq	24,60	411,50	1,36	0,51
1-8-Oxynaphtalinsulfosaures Cer	0,09	Zersetzung unt. Bildg. des blauen Salzes	0,01	0,02
Chromotropsaures Cer	54,11	531,10	3,34	0,62
Anthrachinonsulfosaures Cer	0,17	40,68	0,10	0,02

Die Löslichkeit der Salze ist also gering bei Substituenten der β-Stellung und bei Anwesenheit von mehr als einem Substituenten, bei nahem Zusammenstehen derselben. Selbstverständlich können die einzelnen Gruppen nur unter sich verglichen werden. Andererseits hat es sich gezeigt, dass bei Vermehrung der Sulfogruppen die Löslichkeit rasch zunimmt.

Aus dem Grunde sind hauptsächlich auch die tetrasulfosauren Salze nicht weiter verfolgt.

Von dem sauren naphtalin-β-sulfosauren und dem erhaltenen basischen, vierwerthigen 1-5-disulfosauren Salze konnten Löslichkeitsbestimmungen nicht ausgeführt werden, da sie sich bei allen dahin zielenden Versuchen sofort zersetzten.

Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des anthrachinonsulfosauren sowie des 1-8-oxysulfosauren Cers, namentlich des basischen Salzes des letztgenannten in alkoholischer und auch wässeriger Lösung. Seine völlige Unlöslichkeit und charakteristische Färbung lässt die Verwendung in der Analyse zu.

IV. Beiträge zur Kenntniss seltener Erden;

von *Hugo Erdmann* und *Fritz Wirth*.

Das eigenartige Verhalten des Cers gegen 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure [1]) legte es uns nahe, auch die Salze der übrigen seltenen Erden mit dieser Säure darzustellen. Bald sahen wir uns veranlasst, auch andere organische Säuren in den Bereich unserer Untersuchung zu ziehen und fanden die gut krystallisirenden *Malonate*. Wie die Oxalsäure, so scheint auch ihr nächstes Homologes, die Malonsäure, zur Erkennung und Scheidung der seltenen Erden gute Dienste zu leisten; denn die Malonate der Ceriterden sind isomorph und mikrokrystallinisch, die Yttererden bilden dagegen Malonate, die in ganz anderer Krystallform (in langen Spiessen) auftreten. Hierdurch kann man schon ziemlich geringe Mengen der Yttererden neben Ceriterden nachweisen und umgekehrt.

Endlich stellten wir noch die bisher nich bekannten Sulfide des Samariums und Gadoliniums dar.

I. Präparativer Theil.

Darstellung von Lanthannitrat, Cernitrat, Praseodymnitrat, Neodymnitrat, Samariumnitrat und Gadoliniumnitrat.

Trennung der Ceriterden durch fractionirte Krystallisation der Magnesium- und Ammoniumdoppelnitrate.

Im Jahre 1900 entdeckte Demarçay bei einem Versuche, ein neues Element Σ der seltenen Erden isoliren, dass

[1]) Vorstehende Arbeit von H. Erdmann und Nieszytka S. 181.

das Umkrystallisiren der Magnesiumdoppelnitrate eine sehr bequeme und erfolgreiche Methode zur Trennung der Ceriterden ist, wenn man das Umkrystallisiren mit grösseren Mengen in salpetersaurer Lösung vornimmt[2]). Zwei Jahre später arbeitete Drossbach diese Methode weiter aus, indem er vor allem das Fractioniren der Erden in schwach basischer Lösung empfahl[3]).

Die fractionirte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate eignet sich besonders dazu, Praseodym und Lanthan einerseits von Neodym, Samarium und den Erden der Yttergruppe andererseits zu trennen, während man eine Scheidung des Lanthans vom Praseodym durch diese Methode nicht erzielen kann.

Zur Krystallisation standen uns 2 kg technischen Didymsalzes zur Verfügung. Das Doppelsalz, welches in schönen, grossen Tafeln krystallisirt, hat die Formel

$$2R(NO_3)_3, 3Mg(NO_3)_2, 24H_2O.$$

Die Lösung wurde so lange eingedampft, bis sich ein eingetauchter Glasstab nach dem Herausnehmen mit einem dünnen Häutchen überzog; während des Erkaltens impfte man zwecks rascherer Abscheidung mit einem kleinen Krystall und liess ungefähr die Hälfte auskrystallisiren. Um auch die Mittelfractionen verwenden zu können, wurden dieselben auf folgende Weise aufgearbeitet. Man liess zuerst die Hälfte des Ausgangsmaterials in salpetersaurer Lösung auskrystallisiren.

Ausgangsmaterial

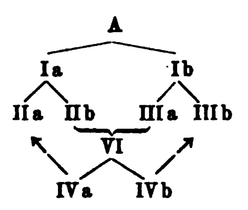
Ia Krystalle — Ib Lösung.

Nun löste man die Krystalle in wenig Wasser auf, dampfte die Lösung (Ib) weiter ein und liess nun Ia und Ib von Neuem krystallisiren.

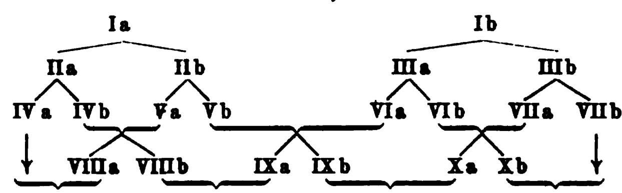
---

[2]) Compt. rend. **130**, 1019—1022.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2826 (1902).



IIb und IIIa hatten nun, wovon man sich durch den Spectralapparat überzeugen konnte, denselben Reinheitsgrad. Man vereinigte daher diese beiden Mittelfractionen, liess von Neuem krystallisiren und gab die Krystalle IVa zu den Krystallen IIa und die Lösung IVb zu IIIb. Dieser Vorgang musste nun immer wieder wiederholt werden, ebenso wurde der Fortschritt der Krystallisation jedesmal durch den Spectralapparat controllirt. Später musste man freilich mehrere Mittelfractionen bilden, um an die beiden Endpunkte möglichst reine Salze zu bringen. Das Schema[4]) war dann folgendes.



Auf diesem Wege ist, wenn die Krystallisation richtig geleitet wird, die Trennung der Didymcomponenten eine sehr vollkommene und die Mittelfractionen können nahezu vollkommen aufgearbeitet werden. Der letztere Punkt ist sehr wesentlich, wenn man mit dem bescheidenen Quantum von einigen Kilo Rohmaterial Erfolge erzielen will. Nach circa 600 systematisch ausgeführten Krystallisationen hatte man die weitaus grösste Menge des im Ausgangsmaterial befindlichen Lanthans und Praseodyms von Neodym und Samarium getrennt.

In den Mittelfractionen hatte sich nahezu reines Neodymdoppelsalz angehäuft. Um es ganz von Praseodym und Samarium, in deren Mitte es steht, zu befreien, wurde das Neodym

[4]) a Krystalle, b Mutterlaugen.

durch weiteres Umkrystallisiren der Magnesiumdoppelnitrate noch mehr in den Mittelfractionen angereichert. Hierauf wurden sowohl Trennungen der Oxalate als auch der Sulfate angewandt und dadurch ein nahezu reines Neodymmaterial gewonnen.

Trennung des Lanthans vom Praseodym durch Umkrystallisirung der Ammoniumdoppelnitrate.

Wie bereits erwähnt, sind die Magnesiumdoppelnitrate zur Trennung des Lanthans vom Praseodym wenig geeignet; man bedient sich zu dieser Scheidung am besten der Ammoniumdoppelnitratrate nach Angaben des Entdeckers dieser Methode, Auer v. Welsbach. Bei unseren Versuchen haben wir auch Cerammoniumnitrat zwischen Lanthan und Praseodym geschoben[5]). Das Lanthansalz ist in Salpetersäure schwerer löslich als das Cerdoppelnitrat und ausserdem hat dieses die Eigenschaft, das Praseodymsalz mit in Lösung zu halten. Daher krystallisirt Lanthan praseodymfrei in salpetersaurer Lösung aus und kann entfernt werden. Wenn dann später die Hauptmengen vom Praseodym auskrystallisiren, sind sie im Wesentlichen nicht mit Lanthan verunreinigt, sondern mit Cer, was verhältnissmässig leichter entfernt werden kann. Nach etwa 120 Krystallisationen hatte man Lanthan vom Praseodym nahezu getrennt. Im Spectralapparate konnte jedoch noch Neodym nachgewiesen werden, was durch mehrfaches Umkrystallisiren der Oxalate in salpetersaurer Lösung entfernt wurde. Das Cer wurde durch die Kaliumpermanganatmethode abgetrennt. Das Praseodymsalz erwies sich nun im Wesentlichen als rein, enthielt aber natürlich noch geringe Mengen von Lanthan, wie überhaupt die letzten Reste von Lanthan ausserordentlich schwer vom Praseodym zu trennen sind.

Das Lanthan, welcher wir auf diese Weise erhielten, wurde

[5]) Dieser Kunstgriff rührt von Scheele her; vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 318.

noch durch mehrfaches Umkrystallisiren der Oxalate aus salpetersaurer Lösung weiter gereinigt und erwies sich im Spectralapparate als frei von Praseodym und Neodym. Auch konnte darin kein Cer nachgewiesen werden. In gleicher Weise war das Cer, welches durch Anwendung der Kaliumpermanganatmethode erhalten wurde, bei Wiederholung dieses Versuches völlig rein und einheitlich.

Darstellung von Samarium- und Gadoliniumnitrat.

Zur Darstellung von reinen Samarium- und Gadoliniumsalzen stand ein mit Gadolinium und Samarium stark angereichertes Material zur Verfügung. Es stammte zum grössten Theile aus Euxeniten, sowie aus den letzten, nicht mehr krystallisationsfähigen Fractionen von der Neodymdarstellung.

Zuerst wurde das Material nach Bettendorf[6]) in zwei Theile gespalten, von denen der eine grössere das Samarium enthielt, während sich in der anderen Hälfte das Gadolinium befand. Versetzt man nämlich eine neutrale Samariumnitratlösung mit einer warm gesättigten Kaliumsulfatlösung und giebt noch festes Kaliumsulfat hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus

$$2Sm_2(SO_4)_3 + 9K_2SO_4 + 3H_2O$$

besteht und in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat unlöslich ist. Die Abscheidung geht sehr langsam vor sich und ist erst nach Verlauf von mehreren Tagen vollständig. Es empfiehlt sich, die Lösung mit festem Kaliumsulfat öfters zu schütteln. Im Gegensatze zum Samariumdoppelsalz ist das Gadoliniumkaliumsulfat in der concentrirten Kaliumsulfatlösung leicht löslich. Die Trennung ist natürlich bei ihrer ersten Anwendung keine quantitative, sondern muss öfters wiederholt werden. In den Niederschlag geht dann Samarium und etwaiges Neodym, während Gadolinium und die übrigen Yttererden, von welchen hauptsächlich Terbium in Betracht kommt, in Lösung

---

[6]) Diese Annalen **262**, 156.

gehen. In den Mittelfractionen befindet sich auch Europium, dessen Löslichkeitsverhältnisse zwischen denen des Gadoliniums und des Samariums liegen. Das Samarium erwies sich im Spectralapparate als völlig frei von Neodym. Seine hauptsächlichste Verunreinigung bestand noch im Europium. Die Entfernung des Europiums wurde nach der Methode von Urban und Lacombe durchgeführt[7]), die von der Isomorphie des Magnesiumwismuthdoppelnitrates,

$$3Mg(NO_3)_2 + 2Bi(NO_3)_3 + 24H_2O,$$

mit den Doppelnitraten der genannten Erden Gebrauch macht. Das Wismuthdoppelnitrat schiebt sich zwischen das schwerer lösliche Magnesiumdoppelnitrat des Samariums und das leichter lösliche Doppelnitrat des Europiums ein. Das vorhandene Samariummaterial brachte man mit etwa 100 g Wismuthnitrat und der berechneten Menge von Magnesiumnitrat zusammen und fractionirte in stark salpetersaurer Lösung. Die Krystallisationen gingen nur in stark concentrirten Lösungen vor sich, waren aber dann auch rasch beendet.

Man erhielt bereits durch wenige Fractionen ein Samariummaterial, welches von Gadolinium, Neodym und Europium frei war. Ferner bekam man auch eine Fraction, welches sämmtliches Europium enthielt, allein noch durch Samarium verunreinigt war. Der spectrographische Befund ist weiter unten angegeben.

Das Gadoliniummaterial, welches von den übrigen Yttererden zum grössten Theile durch die basische Nitratabtreibungsmethode befreit worden war, wurde hierauf noch einmal durch eine Kaliumsulfatfällung von Samarium befreit, so dass es in concentrirter Lösung und 10 ccm Schicht das Absorptionsspectrum des Samariums nur noch ganz schwach zeigte. Die letzten Reste vom Samarium nach Bettendorf's Methode vom Gadolinium zu trennen, ist unmöglich, da ein gewisser Theil des Samariumdoppelsalzes in concentrirter Kaliumsulfatlösung

---

[7]) Compt. rend. 127, 568.

löslich ist und dadurch das Gadolinium immer wieder verunreinigt.

Am besten nimmt man die weitere Reinigung des Gadoliniums nach der Methode von Demarçay vor[8]). Demarçay fand, dass die Löslichkeit der Nitrate der seltenen Erden in concentrirter Salpetersäure, von Lanthan ausgehend, abnimmt, bis sie bei Gadolinium ein Minimum erreicht, um dann in der Yttergruppe wieder zu steigen.

Diese Schwerlöslichkeit des Gadoliniumnitrates in concentrirter Salpetersäure kann man also sehr gut benutzen, um dasselbe vollständig von Samarium und Neodym zu trennen, dagegen gelingt es nicht, durch dieses Verfahren eine Trennung von Terbium zu erreichen, eine Thatsache, welche auch C. Benedicks[9]) in seinen Beiträgen zur Kenntniss des Gadoliniums angiebt. Während ganz reines Gadoliniumoxyd nach Benedicks farblos ist, färben schon geringe Mengen von Terbinerde das Oxyd von gelb bis orange. Das Oxyd des mit den bisher angegebenen Methoden gereinigten Gadoliniums besass nun einen Stich ins Gelbe, ein Zeichen, dass noch Terbium vorhanden war. Diese Erde wurde nun entfernt nach einem Verfahren, welches Lecoq de Boisbaudran[10]) angiebt. Man unterwirft nach dieser Methode die Gadoliniumerde, welche noch Terbium enthält, der partiellen Fällung mit Ammoniak. Terbium als schwächste Base wird zuerst gefällt, dann folgt Samarium, während Gadolinium in Lösung bleibt. Demnach ist also Gadoliniumoxyd basischer als Samariumoxyd, während nach den Löslichkeitsverhältnissen das Umgekehrte anzunehmen wäre. Zu unserer Arbeit benutzten wir stark verdünntes Ammoniak, welches ganz allmählich zugegeben wurde und rührten dann die Hydroxyde zwei bis drei Stunden mit Hülfe einer Wasserturbine. Nach circa 50 Ammoniakfällungen hatte sich das

---

[8]) Compt. rend. **3**, 122.

[9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 393.

[10]) Compt. rend. **1**, 111.

Material in drei Theile gespalten: 1) in reines Gadolinium, 2) in eine Zwischenfraction, welche Gadolinium und Terbium enthielt, 3) in ein stark terbiumhaltiges Material. Das Gadoliniumnitrat wurde ebenfalls spectrographisch untersucht.

Die Untersuchung des Bogenspectrums ergab, dass das Samariummaterial absolut frei war von Neodym und natürlich auch von den übrigen Ceriterden. Es enthielt jedoch noch Spuren von Gadolinium, Europium und Yttrium. Die Gadoliniumfraction enthielt noch ausserordentlich geringe Mengen von Samarium, Dysprosium, Terbium und Yttrium. Da diese Spuren von Beimengungen weder auf das Aequivalentgewicht, noch auf das Absorptionsspectrum irgend einen bemerkbaren Einfluss ausübten, besass das verwandte Samarium und Gadolinium wohl den nöthigen Reinheitsgrad für präparative Zwecke.

Das verwandte Yttriumnitrat erwies sich als im Wesentlichen rein; das Erbiummaterial besass freilich keinen hervorragenden Reinheitsgrad.

II. Salze der Malonsäure mit den seltenen Erden.[11])

Malonsäure giebt im Gegensatz zur Oxalsäure mit den mineralsauren Salzen der Erden in *wässriger* Lösung keinen Niederschlag; die Malonate wurden deshalb durch Absättigung der Hydroxyde mit einer wässrigen Lösung der Säure erhalten. Ganz allgemein tritt hierbei glatte Lösung ein, wenn Erwärmung vermieden wird; erst beim Erhitzen der schwach sauren Lösung fallen die Malonate in schön krystallinischer Form aus.

[11]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Holmberg [Zeitschr. für anorg. Chem. **53**, 88 (1907)], worin einige Malonate beschrieben sind. Holmberg hat die Salze jedoch nach einer anderen Darstellungsmethode und zuerst im amorphen Zustande erhalten, so dass es sich erklären lässt, warum er bei einigen Salzen einen anderen Krystallwassergehalt bekommt als die Verfasser. Es sind z. B. Lanthanoxalate verschiedener Darstellung mit sieben, neun, zehn und elf Molekülen Krystallwasser bekannt.



Dass die Salze erst beim Erhitzen ausfallen, kann man sich dadurch am besten erklären, dass man eine anfängliche Bildung von krystallwasserfreien Malonaten annimmt. Erst beim Erhitzen oder bei längerem Stehen der kalten Lösung tritt die Hydratbildung ein. Da nun die Hydrate der Salze in Wasser und in der stark verdünnten Säure fast unlöslich sind, fallen sie als krystallinische Körper aus, wobei Reiben mit einem Glasstabe die Krystallbildung fördert. In der That lösen sich die entwässerten Malonate in Eiswasser leicht auf und beim Erhitzen dieser Lösungen tritt wieder Krystallisation ein.

Die Malonate sind leicht löslich in Mineralsäuren, sowie in überschüssiger freier Malonsäure, schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol. Sie lassen sich daher selbst bei Gegenwart freier Mineralsäuren durch viel Weingeist fällen und man kann sie auch direct aus den Nitratlösungen mit *alkoholischer* Malonsäurelösung darstellen. Doch ist in diesem Falle die Fällung zuerst milchig, dann flockig und wird erst nach längerer Zeit krystallinisch [12]).

Die *Löslichkeit in Wasser* wurde bei allen Malonaten in folgender Weise bestimmt:

Zuerst wurden 1—3 g Salz in einem weiten festen Reagirrohre zwölf Stunden lang in einer Schüttelmaschine mit Wasser heftig geschüttelt und dadurch die Flüssigkeit gesättigt. Um nun die auftretenden Uebersättigungserscheinungen auszuschalten und um eine constante Temperatur für die Löslichkeitsbestimmung benutzen zu können, wurde die wässrige Lösung mit dem festen Bodenkörper noch vier bis fünf Tage in einem Thermostaten aufbewahrt, dessen Temperatur constant gehalten werden konnte. Hierauf wurde eine beliebige Anzahl von Kubikcentimetern mit einer Filtrationspipette herausgenommen, in einem Wägegläschen abgewogen und hierauf in einer Platinschale verdampft und verglüht.

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle auf Seite 208.

---

[12]) Vergl. die ähnlichen Angaben von Massol über Baryummalonat, Compt. rend. **100**, 27—29.

Lanthansalz der Malonsäure,

$$La_2\left(CH_2\left\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right.\right)_3, 5H_2O.$$

In 3 g Säure wurde 4,1 g frisch gefälltes Lanthancarbonat eingetragen und von dem ungelösten Theil abfiltrirt. Hierauf wurde eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, worauf das Lanthansalz der Malonsäure als schwacher, weisser, krystallinischer Körper ausfiel. Er wurde heiss filtrirt, ausgewaschen und 36 Stunden auf einem Thonteller getrocknet, worauf sofort die Analyse erfolgte.

0,0688 g, lufttrocken, gaben 0,0335 La_2O_3.
0,2898 g, „ verloren bei 105° getrocknet 0,0372 H_2O.
0,2193 g, wasserfrei, gaben 0,1471 CO_2 und 0,0256 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$La_2C_9H_6O_{12}$, $5H_2O$ = 668,9	
La	41,22	41,52
$5H_2O$	13,36	12,85
	$La_2C_9H_6O_{12}$ = 579,5	
C	18,50	18,31
H	1,06	1,31

Das Lanthanmalonat ist in allen Säuren ziemlich leicht löslich und kann aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder Oxalsäure gefällt werden. Beim Kochen mit Kalilauge und Ammoniak tritt Zersetzung ein, wobei sich Lanthanhydroxyd abspaltet. Das Salz verbrennt sehr gut und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rückstand von weissem Lanthanoxyd. Es besitzt eine weisse Farbe, die Krystalle sind stark doppeltbrechend, löschen schief zur Längsrichtung aus und verwittern leicht beim Liegen an der Luft.

Cersalz der Malonsäure,

$$Ce_2\left(CH_2\left\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right.\right)_3, 5H_2O.$$

In 4 g Säure, welche in 200 ccm Wasser gelöst waren, wurden allmählich in der Kälte 5,5 g Cercarbonat, welches

frisch gefällt war, eingetragen. Nachdem von einigen ungelösten Carbonattheilchen abfiltrirt war, wurde erhitzt und eine halbe Stunde auf Siedehitze gehalten. Die Lösnng trübte sich und beim Kochen fiel ein weisses, krystallinisches Salz aus, das 36 Stunden auf einem Thonteller getrocknet und sofort analysirt wurde.

0,1309 g, lufttrocken, gaben bei 105° getrocknet 0,0605 CeO_2.
0,2836 g, „ „ 0,037 H_2O.
0,2487 g, wasserfrei, „ 0,1661 CO_2 und 0,0267 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$Ce_2C_9H_6O_{12}, 5H_2O$ = 671,6	
Ce	41,45	41,51
$5H_2O$	13,31	13,05
	$Ce_2C_9H_6O_{12}$ = 582,2	
C	18,42	18,21
H	1,03	1,20

Das Salz ist in allen Säuren ziemlich leicht löslich und kann daraus mit Akalien oder mit Oxalsäure gefällt werden. Bei 104° hält das Salz noch hartnäckig drei Moleküle Krystallwasser fest, die erst bei einer Temperatur von 180° verschwinden. Dass Cer ein guter Sauerstoffüberträger ist, sieht man in hervorragender Weise bei der Verbrennung des Cermalonates. Sobald das Salz im Platintiegel etwas erwärmt wird, fängt es zu glimmen an und verbrennt mit Leichtigkeit, wobei ein Rückstand von weissem Cerdioxyd ensteht. Beim Kochen mit Kalilauge und Ammoniak zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von Hydroxyden. Die Krystalle sind weiss, brechen stark doppelt, löschen schief zur Längsrichtung aus und verwittern leicht an der Luft.

Praseodymsalz der Malonsäure,

$$Pr_2\left(CH_2\begin{matrix} \diagup COO \\ \diagdown COO \end{matrix}\right)_3, 6H_2O.$$

Das Praseodymsalz der Malonsäure wurde durch Umsetzen von frisch gefälltem Praseodymhydroxyd mit einer Malonsäurelösung dargestellt. Beim Erhitzen trübt sich die klar filtrirte

Mischung, worauf sich beim Kochen das Malonat als grünes, krystallinisches Pulver abschied. Man hielt nun eine halbe Stunde auf Siedehitze, filtrirte dann das schwer zu Boden sinkende Salz ab und wusch mit heissem Wasser gründlich aus. Das Salz wurde 48 Stunden auf dem Thonteller getrocknet und dann sofort eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen.

I. 0,4197 g verloren bei 150° 0,0688 H_2O.

Ein Theil des Malonates war bereits in der Kälte ausgefallen, zeigte sich aber durch unangegriffenes Hydroxyd verunreinigt. Man löste es daher in wenig überschüssiger Malonsäure auf und fällte es dann durch Alkohol aus. Es fiel anfangs als dichter, flockiger Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisches Aussehen annahm und sich als schweres, grünes Pulver am Boden absetzte. Da die Alkoholfällung erst nach einiger Zeit eine vollkommene wird, filtrirte man erst nach einem Tage ab, wobei sich das Filtrat praseodymfrei erwies. Das grüne Malonat wurde nun 48 Stunden auf einem Thonteller getrocknet und dann ebenfalls eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

II. 0,3744 g, mit Alkohol gefällt, verloren 0,0569 H_2O.

0,0955 g, bei 140—150° getrocknet, ergaben nach dem Verglühen 0,0550 Pr_4O_7.

0,2212 g, wasserfrei, gaben 0,1501 CO_2 und 0,0265 H_2O.

Berechnet für	$Pr_2C_9H_6O_{12}, 6H_2O$ = 689,8	Gefunden I.	Gefunden II.
$6H_2O$	15,55	16,39	15,19
Pr	47,86	48,02	—
C	18,40	18,51	—
H	1,03	1,34	—

Das Salz ist in allen Säuren leicht löslich und fällt daraus mit Ammoniak und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von grünen Praseodymhydroxyden. Es verbrennt ziemlich leicht und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rückstand von schwarzen Oxyden. Das Praseodymmalonat ist von grüner Farbe, und zwar zeigt sich

dasselbe weit deutlicher grün gefärbt als das Oxalat, welches nur ganz schwach gefärbt ist. Die Krystalle verwittern ebenfalls an der Luft und weisen starke Doppelbrechung auf.

Neodymsalz der Malonsäure,

$$Nd_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3, 5H_2O.$$

In 6 g in 200 ccm Wasser gelöster Säure wurden 8,2 g frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Neodymcarbonat eingetragen und von den wenigen unangegriffenen Theilchen abfiltrirt. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung und beim Kochen fällt das Neodymsalz der Malonsäure krystallinisch aus. Nun wurde eine halbe Stunde auf Siedetemperatur gehalten und das Salz heiss abfiltrirt. Nachdem es sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wurde, liess man es 48 Stunden auf dem Thonteller trocknen und führte sofort eine Krystallwasserbestimmung aus.

0,3161 g verloren 0,0417 H_2O.
0,0468 g, wasserhaltig, gaben 0,0230 Neodymoxyd.
0,2149 g, wasserfrei, gaben 0,1439 CO_2 und 0,0253 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$Nd_2C_9H_6O_{12}$, $5H_2O$ — 678,1	
$5H_2O$	13,18	13,19
Ne	42,03	42,10
	$Nd_2C_9H_6O_{12}$ — 588,7	
C	18,21	18,26
H	1,02	1,32

Das Malonat ist in allen Säuren löslich und fällt daraus mit Ammoniak oder Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung und Abscheidung von flockigem Neodymhydroxyd ein. Das Salz ist schwach roth gefärbt, und zwar ist die Färbung eine deutlichere als bei dem Oxalat. In der eigenen Säure ist es ebenfalls leicht löslich und lässt sich daraus durch absoluten Alkohol leicht fällen. Das Salz verbrennt leicht und hinterlässt nach dem Glühen einen Rückstand von graublauem Neodymoxyd.

Samariumsalz der Malonsäure,

$$Sa_2\left(CH_2\left\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right.\right)_3, 6H_2O.$$

5,43 g Samariumnitrat wurden durch Ausfällen mit Ammoniak in Hydroxyd verwandelt, in Wasser suspendirt und dann durch allmähliches Versetzen mit einer Lösung einer entsprechenden Menge von Malonsäure gelöst. Man filtrirte nun rasch ab, erhitzte die Lösung zum Kochen und hielt eine halbe Stunde auf Siedetemperatur. Anfangs trübte sich die Lösung und später fiel das malonsaure Salz des Samariums als weisser, krystallinischer Körper aus. Das Malonat wurde heiss filtrirt, sorgfältig ausgewaschen und 48 Stunden auf einem Thonteller getrocknet.

1,4253 g verloren bei 140—150° 0,2108 H_2O.
0,1845 g, wasserfrei, gaben 0,1065 Sa_2O_3.
0,1618 g gaben 0,1045 CO_2 und 0,0197 H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$Sa_2C_9H_6O_{12}, 6H_2O$ — 709,2		
$6H_2O$	15,13	14,75
$Sa_2C_9H_6O_{12}$ — 601,9		
Sa	49,54	49,67
C	17,82	17,61
H	0,99	1,36

Das Samariumsalz der Malonsäure ist ein körniges Pulver, das einen ganz schwachen gelblichen Hauch besitzt. Es ist, wie alle Malonate der seltenen Erden, in Säuren leicht löslich und fällt daraus mit Ammoniak oder Oxalsäure. Alkohol fällt es ebenfalls aus der schwach sauren Lösung der Malonsäure als flockigen Niederschlag, der jedoch nach einigem Stehen in die krystallinische Form übergeht. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt sich das Malonat, wobei sich Samariumhydroxyd abscheidet. Es verbrennt schwerer als die bisher erwähnten Salze und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rückstand von ganz schwach gelblich gefärbtem Samariumoxyd.

Gadoliniumsalz der Malonsäure,

$$Gd_2\left(CH_2<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3, 8\,H_2O.$$

2,5 g Gadoliniumnitrat wurden durch Ausfällen mit Ammoniak in Hydroxyd verwandelt und in kaltem Wasser suspendirt. Nun wurden sie in etwas mehr als die äquivalente Menge Malonsäure eingetragen, von den wenigen unangegriffenen Theilchen rasch filtrirt und erhitzt. Beim Stehen trübt sich die Lösung, indem schon nach einer Viertelstunde die Hydratbildung deutlich sichtbar wird, und beim Kochen fällt das malonsaure Gadoliniumsalz krystallinisch aus. Man hielt nun eine halbe Stunde auf Siedetemperatur und filtrirte dann das Malonat heiss ab. Es wurde nun mit heissem Wasser gut ausgewaschen und 48 Stunden auf dem Thonteller gut getrocknet, worauf sofort eine Krystallwasserbestimmung erfolgte. Das Krystallwasser wurde durch vierstündiges Erhitzen des Salzes auf etwa 150° bis zur Gewichtsconstanz entfernt.

I. 0,5650 g verloren 0,1085 H_2O.

Die ungelösten Hydroxydtheilchen wurden unterdessen in etwas überschüssiger Malonsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und hierauf 250 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben. Die Lösung trübte sich anfangs, dann fiel ein flockiger Niederschlag, der allmählich ein krystallinisches Aussehen bekam und sich dann langsam zu Boden setzte. Um die Fällung, die langsam verläuft, vollkommen zu gestalten, filtrirte man das Salz erst nach 24 Stunden ab und trocknete es 48 Stunden auf einem Thonteller.

II. 0,1628 g verloren bei vierstündigem Erhitzen auf 150° 0,0368 H_2O.
0,1585 g, wasserfrei, gaben 0,0918 Gd_2O_3.
0,2195 g, „ „ 0,1397 CO_2 und 0,0231 H_2O.

Berechnet für		Gefunden	
$Gd_2C_9H_6O_{12}, 8\,H_2O$ = 756,4		I.	II.
$8\,H_2O$	18,91	19,20	18,82

	Berechnet für $Gd_2C_9H_6O_{12}$ = 613,4	Gefunden I.	II.
Gd	50,47	50,19	—
C	17,48	17,36	—
H	0,97	1,18	—

Das Gadoliniumsalz krystallisirt in seideglänzenden, feinen Nädelchen. Die Krystalle brechen stark doppelt und verwittern leicht an der Luft. Beim Erhitzen über 200° beginnt sich das Malonat langsam zu zersetzen, wobei eine leichte Bräunung eintritt. Als man 0,0882 g Substanz zwei Stunden auf 220° erhitzte, zeigte der Rückstand einen Gehalt von 63,44 pC. Gadolinium.

Das Gadoliniummalonat ist ebenfalls in allen Säuren löslich und fällt daraus quantitativ mit Ammoniak oder Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien scheidet sich das Hydroxyd in Flocken ab. Es verbrennt ebenso wie das Samariumsalz der Malonsäure ziemlich schwer und hinterlässt nach dem Verglühen einen schwach gelb gefärbten Rückstand von Gadoliniumoxyd, der sich auch beim schärfsten Glühen vor dem Gebläse im Platintiegel nicht heller färbt. Bei der Verbrennung des Gadoliniumsalzes tritt ferner der sehr interessante Fall einer Pseudomorphose auf, indem das Oxyd die Krystallform des Malonates beibehält, so dass man ganz deutlich den perlmutterartigen Glanz des letzteren auch bei dem ganz scharf geglühten Oxyde erkennen kann.

Yttriumsalz der Malonsäure,

$$Y_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3,\ 5H_2O.$$

In 5 g Malonsäure wurden allmählich 5 g frischgefälltes Yttriumcarbonat gegeben und von den unangegriffenen Teilchen abfiltrirt. Beim Stehen trübt sich die Lösung und beim Kochen fällt das Yttriumsalz der Malonsäure krystallinisch aus. Man hielt eine halbe Stunde auf Siedetemperatur, filtrirte das Malonat heiss ab und wusch es sorgfältig mit Wasser aus.

Nachdem es 40 Stunden auf dem Thonteller getrocknet war, wurde eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

0,1362 g verloren beim vierstündigen Trocknen bei 150° 0,0215 H_2O.
0,1600 g gaben 0,0636 Y_2O_3.
0,3140 g, wasserfrei, gaben 0,2594 CO_2 und 0,0424 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$Y_2C_9H_2O_{12}, 5H_2O$ = 569,7	
$5H_2O$	15,69	15,81
Y	31,00	31,31
	$Y_2C_9H_6O_{12}$ = 480,3	
C	22,32	22,53
H	1,25	1,51

Das Yttriummalonat ist in allen Säuren leicht löslich; Oxalsäure oder Ammoniak fällen diese Lösungen. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung unter gleichzeitiger Abscheidung von Hydroxyd ein. Es verbrennt leicht und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rückstand von weissem Yttriumoxyd. Das Salz hat weisse Farbe und krystallisirt in schönen, seideglänzenden Nadeln. Aus der malonsauren Lösung wird es durch absoluten Alkohol ebenfalls gefällt. Auffallend ist sein im Vergleich zu den analogen Salzen der Yttergruppe niedriger Wassergehalt.

Erbiumsalz der Malonsäure,

$$Er_2\left(CH_2\left<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right.\right)_3,\ 10H_2O(?).$$

Das Erbiumsalz, obwohl bis jetzt nur aus unreinem (yttriumhaltigem) Rohmaterial gewonnen, ist charakteristisch.

Vor allem fiel ein höherer Krystallwassergehalt auf. 0,2118 g Substanz verloren 0,0445 g Wasser, was einem Gehalt von 21,01 pC. Krystallwasser entspricht. Der theoretische Werth des Krystallwassergehaltes eines neutralen Erbiummalonates ist 22,2 pC. bei zehn Mol. Wasser.

Das Erbiummalonat besitzt von allen untersuchten Salzen die grösste Löslichkeit in Wasser. Es krystallisirt wie das

Yttriumsalz in langen, seideglänzenden Nädelchen, welche schwach rosa gefärbt sind.

Krystallographische Verhältnisse der Malonate.

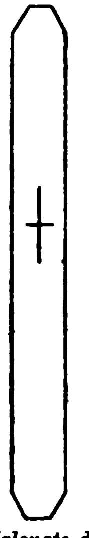
Behrens[13]) hat die krystallographischen Eigenschaften sehr vieler Salze organischer Säuren mit seltenen Erden untersucht, darunter befinden sich jedoch nicht die Malonate.

Fig. 5.

Malonate der Cergruppe

Bei der Untersuchung der Krystallformen fanden wir, dass das Lanthansalz mit dem Cer-, Neodym-, Praseodym- und Samariummalonat isomorph ist, während andererseits Gadolinium-, Yttrium- und Erbiummalonat unter sich die gleichen krystallographischen Eigenschaften aufweisen.

Fig. 6.



Malonate der Yttererden

Die *Malonate der Cergruppe* sind prismatische, tafelförmige Krystalle, welche schief zur Kante, jedoch rechtwinklig auslöschen und anscheinend dem rhombischen System angehören. Sie verwittern alle leicht an der Luft, erweisen sich aber nicht als hygroskopisch. Sie besitzen starke Doppelbrechung.

Die *Malonate der Yttererden* weisen ebenfalls starke Doppelbrechung auf, sie gehören ausgesprochen dem rhombischen System an und krystallisiren in langspiessigen, langprismatischen Nadeln, die eine zur Längsrichtung der Kante gerade Auslöschung besitzen. Auf den Figuren sind die Auslöschungsrichtungen angegeben.

Bemerkenswerth ist der charakteristische Unterschied zwischen dem Samarium- und Gadoliniumsalze.

---

13) Rec. de trav. chim. 1123.

Löslichkeitstabelle der Malonate.

Name	Wassergehalt	100 g Wasser von 18° lösen
Lanthanmalonat	$5H_2O$	0,0455 g
Cermalonat	$5H_2O$	0,0141 g
Praseodymmalonat	$6H_2O$	0,0179 g
Neodymmalonat	$5H_2O$	0,0354 g
Samariummalonat	$6H_2O$	0,0397 g
Gadoliniummalonat	$8H_2O$	0,0616 g
Yttriummalonat	$5H_2O$	0,1076 g
Erbiummalonat	$10H_2O$	0,1300 g

III. Salze der seltenen Erden mit der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure.

Da sich das Cersalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure durch seine charakteristische Färbung und durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet, gingen wir daran, auch die Salze der übrigen seltenen Erden mit dieser Säure [14]) darzustellen und zu untersuchen.

Die 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure bildet mit den Nitraten und den übrigen mineralsauren Salzen der seltenen Erden keinen Niederschlag, weil die frei werdende Säure die sulfosauren Salze leicht löst. Dehalb wurden die Salze durch Absättigung der freien Säure mit den Carbonaten dargestellt. Der Vorgang spielt sich nach folgender Gleichung ab:

$$\overset{III}{R}_2(CO_3)_3 + 3\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}\right. = R_2\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right.\right)_3 + 3\,H_2O + 3\,CO_2.$$

Man trägt zu diesem Zwecke in eine wässrige Lösung der Säure frisch gefälltes, in kaltem Wasser suspendirtes Carbonat ein, und zwar soviel, dass die Säure nahezu neutralisirt wird. Man muss rasch von den wenigen unangegriffenen Theilchen

[14]) Die Darstellungsmethode der Säure ist in der vorstehenden Arbeit von H. Erdmann und Nieszytka angegeben. Siehe auch H. Erdmann, diese Annalen **247**, 340 und 345.

abfiltriren, da sich sonst schon in der Kälte allmählich aus der neutralisirten Lösung ein Theil des Salzes abscheidet.

Die filtrirte Lösung wird nun einige Zeit zum Sieden erhitzt. Es tritt Kohlensäureentwickelung ein, worauf sich die Salze als schwere Pulver abscheiden und zu Boden sinken. Sie besitzen sämmtlich die Formel

$$\overset{\mathrm{III}}{R_2}\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup SO_3\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_3.$$

Lanthansalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$La_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup SO_3\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_3.$$

In 7 g freier Säure, welche in 200 ccm Wasser gelöst war, wurden allmählich in der Kälte 4,6 g frisch gefälltes, in wenig Wasser suspendirtes Lanthancarbonat eingetragen. Ein kleiner Theil des Salzes fiel bereits in der Kälte, wurde jedoch, da er mit etwas unangegriffenem Carbonat vermischt war, abfiltrirt und hierauf die Lösung erhitzt. Beim Kochen fiel nun das Salz der Oxynaphtalinsulfosäure als weisses, schweres Pulver aus. Nachdem eine Stunde die Temperatur auf Siedehitze gehalten wurde, wurde das Salz heiss filtrirt und auf verschiedene Art getrocknet.

I. 0,2891 g, 48 Stunden auf dem Thonteller getrocknet, gaben 0,0994 La_2O_3.

II. 0,3416 g, fünf Stunden bei 50° getrocknet, gaben 0,1176 La_2O_3. 0,2163 g gaben 0,3008 CO_2 und 0,0336 H_2O.

Berechnet für $La_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup SO_3\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_3 = 937$		Gefunden I.	Gefunden II.
La	29,43	29,33	29,35
C	38,13	37,93	—
H	1,92	1,74	—

Das Salz ist in allen Säuren mit blaurother Farbe löslich In dieser Lösung werden mit Ammoniak oder Oxalsäure Fällungen erzeugt. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt es

sich unter Abscheidung von Hydroxyd. Es verbrennt sehr gut und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rest von weissem Lanthanoxyd. Das Salz besitzt eine weisse Farbe, welche bei längerem Liegen allmählich in Hellgrau übergeht. Auch unter dem Polarisationsmikroskop liess sich keine Krystallbildung erkennen.

Praseodymsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Pr_2\left(C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right.\right)_3$$

In eine Lösung von 5,2 g Säure in 200 ccm Wasser wurden in der Kälte allmählich 3,6 g frisch gefälltes Carbonat eingetragen und rasch abfiltrirt. Die Lösung wurde nun zum Sieden erhitzt und eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten. Dann wurde das Praseodymsalz, welches sich als schweres, grünes Pulver zu Boden setzte, heiss filtrirt und bei 40° getrocknet. Da beim Verglühen des Praseodymsalzes kein einheitliches Oxyd entsteht, wurden die Oxyde im Wasserstoffstrome zum Sesquioxyd reducirt und als solches gewogen.

0,3160 g gaben 0,1088 Pr_2O_3.

0,2418 g „ 0,3391 CO_2 und 0,0449 H_2O.

	Berechnet für $Pr_2\left(C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right.\right)_3 = 940,1$	Gefunden
Pr	29,66	29,40
C	38,01	38,25
H	1,91	2,08

Das Praseodymsalz löst sich wie das Lanthansalz in allen Säuren mit blaurother Farbe; die Lösung giebt mit Oxalsäure oder Ammoniak Fällungen. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung unter Abscheidung von Hydroxyd ein. Das Salz verbrennt sehr leicht und lässt nach dem Verglühen einen Rückstand von schwarzem Praseodymoxyd zurück.

Neodymsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Nd_2\left(C_{10}H_5\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3.$$

In 5 g Säure, welche in 200 ccm Wasser gelöst waren, wurden in der Kälte allmählich 3,3 g Carbonat eingetragen und von den wenigen ungelösten Theilchen rasch filtrirt. Beim Erwärmen trübt sich die gelbroth gefärbte Lösung und beim Kochen fällt das graue Neodymsalz als schweres, rasch zu Boden sinkendes Pulver aus. Das Salz wurde, nachdem die Temperatur eine Stunde auf Siedehitze gehalten war, heiss filtrirt und 48 Stunden auf einem Thonteller getrocknet.

I. 0,5386 g gaben 0,1891 Nd_2O_3.
II. 0,3456 g „ 0,1230 Nd_2O_3.
0,2991 g „ 0,4115 CO_2 und 0,0540 H_2O.

	Berechnet für $Nd_2\left(C_{10}H_5\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3$ = 946,3	Gefunden I.	Gefunden II.
Nd	30,12	30,08	30,49
C	37,76	37,52	—
H	1,90	2,02	—

Das Salz ist in allen Säuren mit gelbrother Farbe löslich; die Lösung wird durch Ammoniak oder Oxalsäure gefällt. Mit Alkalien gekocht, zersetzt es sich unter grünlicher Färbung der Lösung, wobei sich Neodymhydroxyd quantitativ abscheidet. Es verbrennt ebenfalls sehr leicht und hinterlässt nach dem Verglühen einen Rückstand von graublauem Neodymoxyd.

Samariumsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Sa_2\left(C_{10}H_5\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3.$$

3,2 g frisch gefälltes Samariumcarbonat wurden allmählich in der Kälte in 5 g Säure, welche in 300 ccm Wasser gelöst war, eingetragen und von den wenigen unangegriffenen Theil-

chen rasch abfiltrirt. Beim Erwärmen trübte sich die Lösung und beim Kochen scheidet sich ein *weisses* Pulver, das Samariumsalz der Säure, ab. Nun wurde eine Stunde auf Siedehitze gehalten, das Salz beiss filtrirt und bei 50° fünf Stunden getrocknet.

I. 0,4547 g gaben 0,1632 Sa_2O_3.
II. 0,3790 g „ 0,139 Sa_2O_3.
0,2626 g „ 0,3547 CO_2 und 0,0492 H_2O.

	Berechnet für $Sa_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3$ = 959,6	Gefunden I.	Gefunden II.
Sa	31,09	31,66	31,62
C	37,23	37,04	—
H	1,87	2,10	—

Auch das Samariumsalz löst sich leicht in allen Säuren auf und giebt Fällungen mit Ammoniak oder Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien tritt ebenfalls Zersetzung und Abscheidung von Hydroxyd ein. Beim Verglühen hinterlässt es einen Rückstand von weissem, ganz schwach gelblich gefärbtem Samariumoxyd.

Gadoliniumsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Gd_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3.$$

In einer Lösung von 5 g Säure in 200 ccm Wasser wurden allmählich in der Kälte 3,3 g frisch gefälltes Gadoliniumcarbonat eingetragen und rasch von den unangegriffenen Theilchen abfiltrirt. Beim Erhitzen der Lösung fällt das *rein weisse* Gadoliniumsalz aus und setzt sich rasch am Boden ab. Nun wurde eine Stunde lang gekocht, das Salz heiss filtrirt und bei 50° getrocknet.

I. 0,3523 g gaben 0,1287 Gd_2O_3.
II. 0,3018 g „ 0,1104 Gd_2O_3.
0,2094 g „ 0,2810 CO_2 und 0,0391 H_2O.

Berechnet für $Gd_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3 = 971$		Gefunden I.	Gefunden II.
Gd	31,90	31,66	31,72
C	36,80	36,59	—
H	1,85	2,09	—

Das Gadoliniumsalz besitzt eine *weisse* Farbe, ist aber in allen Säuren mit blaurother Färbung löslich. Das Gadolinium fällt aus diesen Lösungen mit Oxalsäure oder Ammoniak quantitativ aus. Beim Kochen mit Alkalien tritt gleichfalls Zersetzung unter Abscheidung von Hydroxyd ein. Das Salz ist im Aeusseren dem Samariumsalz sehr ähnlich. Es verbrennt sehr leicht und hinterlässt beim Verglühen einen Rückstand von weissem Gadoliniumoxyd.

Yttriumsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Y_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3.$$

6 g frisch dargestelltes, in Wasser aufgeschlämmtes Yttriumcarbonat wurden in der Kälte mit 10 g in 400 ccm Wasser gelöster Säure versetzt. Ein kleiner Theil des Salzes fiel bereits in der Kälte, war aber, da mit unangegriffenen Carbonattheilchen verunreinigt, nicht analysenrein. Nach dem raschen Abfiltriren wurde zum Kochen erhitzt und die Lösung eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten, wobei sich das oxynaphtalinsulfosaure Yttrium als weisses Pulver abscheidet. Das Salz wurde heiss filtrirt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 45° getrocknet.

I. 0,2106 g gaben 0,0583 Y_2O_3.
II. 0,4896 g „ 0,1331 Y_2O_3.
0,2415 g „ 0,3812 CO_2 und 0,0485 H_2O.

Berechnet für $Y_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3\\O\end{matrix}\right)_3 = 838$		Gefunden I.	Gefunden II.
Y	21,09	21,30	21,41
C	42,63	42,48	—
H	2,18	2,25	—

Das Salz verbrennt sehr leicht und bildet nach dem Verglühen einen Rückstand von weissem Yttriumoxyd. Es ist in allen Säuren mit blaurother Farbe löslich und das Yttrium fällt daraus auf Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniak quantitativ aus. Kocht man mit Alkalien, so tritt ebenfalls Zersetzung ein und weisses Yttriumhydroxyd scheidet sich ab.

Erbiumsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure,

$$Er_2\left(C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup SO_3\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_3.$$

Wie erwähnt, wurde auf die völlige Reindarstellung von Erbiumnitrat vorläufig verzichtet, so dass das Erbiumsalz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure nur in einem verunreinigten Zustande gewonnen werden konnte. Es zeigt keine besonders bemerkenswerthen Eigenschaften; seine Farbe ist weiss.

Löslichkeitstabelle der oxynaphtalinsulfosauren Salze in Wasser von 14°.

Lanthansalz	0,0926—0,0987 g
Cersalz	0,0901 g
Praseodymsalz	0,0709—0,0818 g
Neodymsalz	0,0171—0,0211 g
Samariumsalz	0,0496—0,0573 g
Gadoliniumsalz	0,117 g
Yttriumsalz	0,0951 g
Erbiumsalz (roh)	0,0339 g

Die Salze der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure mit den seltenen Erden zeichnen sich also alle durch ihre grosse Unlöslichkeit in Wasser aus, während sie in der eigenen und den übrigen Säuren leicht löslich sind und die Erden daraus durch Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniak quantitativ gefällt werden können. Leider ist in ihrer Löslichkeit kein so grosser Unterschied, dass man ihn zu analytischen Trennungen gebrauchen könnte.

Die Salze sind nicht hygroskopisch, absorbiren aber Sauerstoff. Beim Liegen an der Luft wird ihr Aussehen immer dunkler; schliesslich verwandeln sie sich in eine schwarze, kohlige Masse, welche eine glänzende Bruchfläche zeigt.

IV. Samarium- und Gadoliniumsulfid.

Von den vielen Methoden, welche die Darstellung der Sulfide der seltenen Erden bezwecken, ist wohl diejenige die bequemste, welche Muthmann und Stützel angewandt haben [15]). Nach ihren Versuchen bildet sich das Sulfid, wenn man wasserfreies Sulfat im trocknen Schwefelwasserstoffstrome bei beginnender Rothglut längere Zeit erhitzt. Muthmann und Stützel haben nach dieser Methode die Sulfide des Cers, Lanthans, Praseodyms und Neodyms dargestellt. Das Samarium- und Gadoliniumsulfid war aber bisher nicht bekannt.

Um völlig wasserfreies Salz zu bekommen, wurde das Sulfat in einem weiten Glasrohre, welches von einem Asbestkasten umschlossen war, sorgfältig bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der Asbestkasten stand auf einem Verbrennungsofen, seine Temperatur konnte bis auf 550° gebracht werden. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet. Das fertige Oxyd darf erst nach völligem Erkalten aus der Röhre genommen werden, da es sich sonst an der Luft entzündet.

1. *Samariumsulfid*, Sa_2S_3.

Zur Darstellung des Samariumsulfides wurden 0,3956 g wasserfreies Sulfat in einem Porzellanschiffchen drei Stunden im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt. Das Sulfat färbte sich nach Verlauf einer halben Stunde gelblich und nahm, als die Glasröhre zu beginnender Rothglut erhitzt wurde, eine dunkelorangerothe Färbung an. Man liess nun im Schwefelwasser-

---

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3413.

stoffstrome völlig erkalten, worauf das Sulfid wieder eine gelbe Farbe annahm. Man erhielt 0,2696 g Sulfid vom spec. Gew. 3,7. Nimmt man als Formel des Sulfides Sa_2S_3 an, so berechnet sich 0,2664 g Samariumsulfid. Beim Erhitzen entzündet sich das Sulfid und verbrennt zu Oxyd und Sulfat. Man muss deshalb bei der Bestimmung des Samariumgehaltes scharf glühen, um das Sulfat quantitativ in Oxyd zu überführen.

0,0544 g gaben 0,0475 Sa_2O_3.
0,0872 g „ 0,1532 $BaSO_4$.

	Berechnet für Sa_2S_3 = 393,76	Gefunden
Sa	75,75	75,41
S	24,25	24,09

Das Sulfid entzündet sich nicht an der Luft und wird durch kaltes Wasser gar nicht, durch kochendes nur sehr langsam zersetzt. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff vollständig gelöst.

2. *Gadoliniumsulfid*, Gd_2S_3.

Zur Darstellung des Gadoliniumsulfides wurden 0,4366 g wasserfreies Sulfat drei Stunden im trocknen Schwefelwasserstoffstrome bis zur beginnenden Rothglut erhitzt, worauf man das Sulfid darin völlig erkalten liess. Das Sulfid war in der Hitze orange gefärbt, während es nach dem Erkalten eine gelbe Farbe zeigte. Man erhielt 0,2930 g Sulfid vom spec. Gew. 3,8, während sich 0,2970 g berechnet.

Die Differenz erklärt sich dadurch, dass das Gadoliniumsulfat in hohem Maasse hygroskopisch ist. Das Sulfid wurde in der von Muthmann angegebenen Weise sofort analysirt.

0,1102 g gaben nach zweistündigem Glühen vor dem Gebläse 0,0967 Gd_2O_3.
0,1173 g gaben 0,1989 $BaSO_4$.

	Berechnet für Gd_2S_3 — 405,2	Gefunden
Gd	76,68	76,07
S	23,32	23,25

Das Sulfid löst sich in allen Säuren leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf. Von kaltem Wasser wird es nicht, von kochendem nur sehr langsam angegriffen. An der Luft entzündet es sich nicht, ebenso erleidet es beim Aufbewahren keine Veränderungen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Oxyd und Sulfat.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

(Eingelaufen am 13. März 1908.)

Untersuchungen über Oxytoluylsäuren;

von *Th. Zincke.*

[Zweite Mittheilung.]

Ueber 4-Oxy-1,2-toluylsäure;

von *Th. Zincke* und *M. Buff.*

Wie in der ersten Mittheilung[1]) gezeigt worden ist, lässt sich aus der *p-Oxy-o-toluylsäure* ohne Schwierigkeit ein *Tribrom-* und ein *Tetrabromderivat* (I und II) darstellen; letzteres spaltet leicht Bromwasserstoff ab und geht in ein *Oxytribromphtalid* (III) über.

I.
CH_3
Br ⟨ ⟩ COOH
Br ⟨ ⟩ Br
OH

II.
CH_2Br
Br ⟨ ⟩ COOH
Br ⟨ ⟩ Br
OH

III.
CH_2—O
Br ⟨ ⟩ CO
Br ⟨ ⟩ Br
OH

---

[1]) Diese Annalen **350**, 247.

Weiter wurde noch ein *Pentabromderivat* beobachtet, welches als *Perbromid* (IV) aufgefasst wurde.

IV. $(C_8H_4Br_4O_3)_2Br_2$.

Bei der Bromirung der *Tribromoxysäure* (I) mit einem grossen Ueberschuss von Brom wurden ausserdem verschiedene andere Bromderivate erhalten; es gelang aber nicht, sie rein darzustellen und ihre Entstehungsbedingungen zu ermitteln. Bei einigen Versuchen wurden Verbindungen erhalten, welche weniger Brom enthielten als das Ausgangsmaterial und die sich dadurch auszeichneten, dass sie mit Soda in intensiv gelbe, anscheinend chinoïde Derivate übergingen.

Diese eigenartigen Beobachtungen haben uns veranlasst, die Untersuchung von Zincke und Fischer fortzusetzen, und nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns auch gelungen, die eintretenden Reactionen aufzuklären.

Aus der *Tribrom-p-oxy-o-toluylsäure* (I) lassen sich ausser dem *Tetrabromderivat* (II) und dem *Perbromid* (IV) noch vier andere Bromverbindungen darstellen; es ist aber nicht der grosse Ueberschuss von Brom, der in Betracht kommt, sondern in erster Linie das Vorhandensein von Feuchtigkeit und die Temperatur.

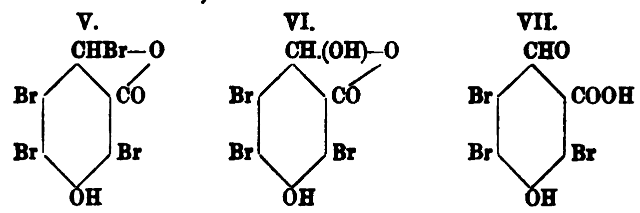
Arbeitet man mit trocknen Materialien, so bildet sich bei 130—140° die *Tetrabromverbindung* (I) und das *Perbromid* (IV), während bei höherer Temperatur untrennbare Gemische entstehen oder auch wohl Verharzung eintritt. Wird dagegen die *Tribromoxysäure* (I) mit feuchtem Brom (5 g Säure, 2 ccm Brom, 0,5 g Wasser) einige Stunden auf 139—140° erhitzt, so entsteht als Hauptproduct eine Säure von der Formel: $C_8H_3Br_3O_4$; die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

$$C_8H_5Br_3O_3 + Br_2 + H_2O = C_8H_3Br_3O_4 + 2HBr.$$

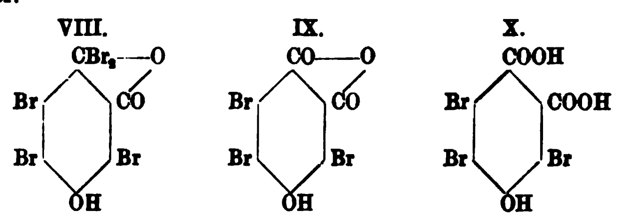
Die Säure ist ein *Oxyphtalid*, resp. eine *Aldehydsäure*, entsprechend der Formel VI oder VII; ihre Entstehung erklärt sich leicht. Als erstes Product der Einwirkung von Brom wird

die schon früher beschriebene *Tetrabromoxysäure* (II) sich bilden, welche unter dem Einfluss von Wasser Bromwasserstoff verliert und in das *Phtalid* (III) übergeht; dieses unterliegt dann der weiteren Substitution unter Bildung von *Tetrabromoxyphtalid* (V).

Das *Tetrabromoxyphtalid* ist aber gegen Wasser nicht beständig, es tauscht das in der Seitenkette befindliche Bromatom gegen Hydroxyl aus und geht so zum grössten Theil in eine Oxyverbindung (VI) bezw. in die damit tautomere *Aldehydsäure* (VII) über, welche leicht rein dargestellt werden kann, während das *Oxytetrabromphtalid* (V) noch nicht völlig rein erhalten worden ist[2]).



Neben dem *Oxytetrabromphtalid* (V) bildet sich unter den angegebenen Bedingungen aber auch das *Pentabromderivat* (VIII) und dieses geht durch Wasser in *Tribrom-p-oxyphtalanhydrid* (IX) über.



Die Menge dieser beiden Verbindungen ist aber eine geringe, sie sind aus dem Reactionsproducte nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten.

Wendet man aber etwas mehr Brom (3 ccm) an und lässt

---

[2]) Vom reinen *Oxytribromphtalid* ausgehend haben wir die Tetraverbindung überhaupt noch nicht erhalten können. (Vergl. den experimentellen Theil.)

die Einwirkung bei erhöhter Temperatur vor sich gehen, so entsteht vorwiegend das *Pentabromid* (VIII), welches sich dann weiter in das *Tribromoxyphtalanhydrid* umwandelt. Letzteres kann leicht rein dargestellt werden, während die Abscheidung des *Pentabromides* mit Schwierigkeiten verbunden ist; wir haben es aber in reinem Zustande durch Einwirkung von Brom auf *Oxytribromphtalid* (III) bei 180—185° darstellen können. *Pentabromid* und *Anhydrid* (VIII bezw. IX) lassen sich leicht in die zugehörige *Phtalsäure* (X) überführen.

Was zunächst die aus dem *Oxytetrabromphtalid* (V) durch Ersatz von einem At. Brom durch OH entstehende Verbindung angeht, so kommen für sie zwei Formeln in Betracht; sie kann entsprechend ihrer Bildungsweise als *Oxytribromoxyphtalid* (VI) aufgefasst oder als *Aldehydsäure* (VII) angesehen werden. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich, wie bei der *Phtalaldehydsäure* [1]), nur dass bei unserer Säure noch der Phenolcharakter hinzukommt. Wie die Versuche gezeigt haben, reagirt die Verbindung in weitaus den meisten Fällen wie ein *Oxyphtalid*, wir haben nur wenig Derivate erhalten können, welche auf die *Aldehydform* zurückzuführen sind.

Mit Leichtigkeit kann die Säure in ein *Diacetylderivat* übergeführt werden, für welches nur die Formel XI in Betracht kommen kann; mit Methylalkohol und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht ein *Monomethylester* und derselbe Ester bildet sich auch aus dem *Oxytetrabromphtalid* (V); man wird ihm also die Formel XII geben müssen und als *Pseudoester* bezeichnen können.

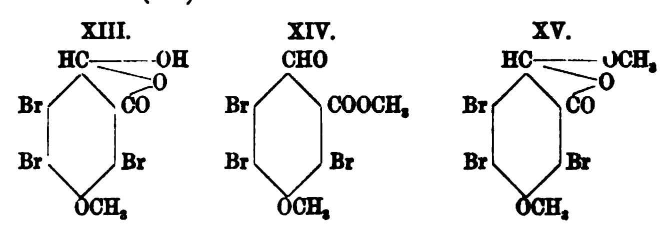
XI.
HC—$OCOCH_3$
O
Br CO
Br Br
OC_2H_3O

XII.
HC—OCH_3
O
Br CO
Br Br
OH

[1]) Vergl. z. B.: Wegscheider, Monatsh. **24**, 790 (1903); Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 765, 2287 (1886).

Die Bildung dieses *Pseudoesters* geht in beiden Fällen fast glatt vor sich: der isomere *Carboxylester*, von der Verbindung VII sich ableitend, entsteht entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge [1]). Wir haben ihn überhaupt nicht erhalten, auch nicht mit Hülfe des Silbersalzes.

Bringt man die fragliche Säure mit einem Aeq. Aetznatron in Lösung, fällt mit Silbernitrat aus und setzt das Silbersalz mit Jodmethyl um, so erhält man als Hauptproduct einen mit dem *Pseudoester* isomeren Ester, den wir aber aus gleich zu erwähnenden Gründen nicht als den *normalen Ester* ($COOCH_3$ enthaltend) ansehen, sondern als den *Pseudophenolester* (XIII); ausserdem entsteht in kleiner Menge ein *Diester*, der seinem Verhalten nach der normale Ester (XIV) sein muss, ferner etwas freie Säure und ein weiteres Nebenproduct, welches aber nicht rein erhalten werden konnte; wahrscheinlich liegt in ihm der *Pseudodiester* (XV) vor.



Wird dagegen das mit zwei Aeq. Aetznatron dargestellte Silbersalz mit Jodmethyl in Reaction gebracht, so entsteht als Hauptproduct der normale *Diester* (XIV), als Nebenproduct der schon erwähnte *Monoester* (XIII) und ein zweiter *Diester*, dem fraglos die Formel XV zukommt; er kann in glatter Reaction aus dem *Silbersalz* des *Pseudoesters* (XII) dargestellt werden. Diese Versuche sind öfter wiederholt, immer mit gleichem Re-

---

[1]) Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch mit den bei den einfachen Aldehydsäuren gemachten. Vergl. Wegscheider, Monatsh. **24**, 790 und 805 (1903); H. Meyer, ebenda **25**, 491 (1904).

sultate; sie zeigen, dass in der Säure ein *Oxyphtalid* vorliegt und dass bei der Salzbildung zunächst das Phenolhydroxyd in Reaction tritt und der Oxylactonring intact bleibt.

Ein derartiger Verlauf der Reaction war nicht vorauszusehen, wir haben anfangs den Monoester für die normale Verbindung ($COOCH_3$) gehalten und erst die Verseifung der beiden Diester hat den Irrthum aufgeklärt. Beide Ester mussten bei der Verseifung den Phenolester geben; wir erwarteten einen bezw. zwei Monoester, verschieden von dem schon dargestellten. Bei dem Versuch lieferten beide Diester ein und denselben Monoester und der so erhaltene Ester war identisch mit dem aus dem Monosilbersalz erhaltenen. Die Schmelzpunkte der drei Substanzen waren die gleichen und auch die aus ihnen dargestellten Acetylderivate zeigten vollständige Uebereinstimmung[5]), sie waren aber verschieden von dem *Acetylderivat* des *Pseudoesters*. Damit erscheint uns die Constitution dieses zweiten Monoesters einwandfrei bewiesen, er wird der Formel XIII entsprechen, während die beiden *Acetylverbindungen* durch die Formeln:

XVI. HC—OC_2H_3O, $>O$, CO; Br, Br, Br; OCH_3

XVII. HC—OCH_3, $>O$, CO; Br, Br, Br; OC_2H_3O

ausgedrückt werden müssen.

Die Verseifung des Pseudodiesters verläuft glatt und leicht, die des normalen weniger glatt; es ist möglich, dass sich hier auch der Phenolester der Aldehydsäure bildet, isoliren konnten wir ihn nicht.

Beachtenswerth ist dann noch, dass der *normale Ester* (XIV)

---

[5]) Bei allen hierher gehörigen Versuchen sind bei Schmelzpunktsbestimmungen auch Mischproben geprüft worden.

beim Kochen mit Methylalkohol in die isomere *Pseudoverbindung* (XV) übergeht und dass er beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure die unter XVI formulirte Acetylverbindung liefert. Diese letztere kann auch aus der Pseudoverbindung (XV) erhalten werden. Bei beiden Reactionen wird Methyl durch Acetyl ersetzt, im letzteren Falle ohne Umlagerung, im ersteren unter Uebergang der *Carboxylform* in das *Oxyphtalid.*

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der hier besprochenen Reactionen.

HC—OCH₃ … CH₃OH + HCl ← … HC—OH … Ag₂-Salz → … CHO, COOCH₃

Ag-Salz ↓ … Ag₁-Salz ↓ … verseift … mit Essigs.-Anhydr. + SO₄H₂ … mit CH₃OH gekocht ↓

HC—OCH₃ … verseift → … HC—OH … HC—OCH₃

HC—OCH₃ (OC₂H₃O) … HC—OC₂H₃O (OCH₃) ← Anhydrid + SO₄H₂

In guter Uebereinstimmung mit der für die Ester angenommenen Constitution steht ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Der *Phenolester* (XIII) bildet, wie die freie Säure (VI), unter Abspaltung von zwei Mol. Wasser ein *ringförmiges Hydrazon,* während der *Diester* (XIV) in einfacher Weise reagirt:

$CH{=}N{-}NC_6H_5$ / Br, CO, Br, Br, OH — Hydrazon der Säure

$CH{=}N{-}NC_6H_5$ / Br, CO, Br, Br, OCH_3 — Hydrazon des Phenolesters

$CH{=}N{-}NHC_6H_5$ / Br, $COOCH_3$, Br, Br, OCH_3 — Hydrazon des Diesters.

Die beiden *Pseudoester* (XII und XV) geben keine derartigen Verbindungen, obwohl sie nicht intact gegen Phenylhydrazin sind (vergl. den experimentellen Theil).

Auch mit Anilin tritt die Säure leicht in Reaction, es entsteht ein *Anilid*, welches sich dadurch auszeichnet, dass es gelbe Salze giebt[*]). Wir leiten diese Salze, ihrer Farbe wegen, von der chinoïden Form des Anilides ab, interpretiren sie in ähnlicher Weise, wie die gelb gefärbten Salze des *Oxytribromphtalanhydrides* (vergl. unten). Das *Anilid* muss dann aber, entgegengesetzt der gebräuchlichen Auffassung, als ein Aldehydderivat angesehen werden.

$CH{=}NC_6H_5$ / Br, COOH, Br, Br, OH — Normale Form

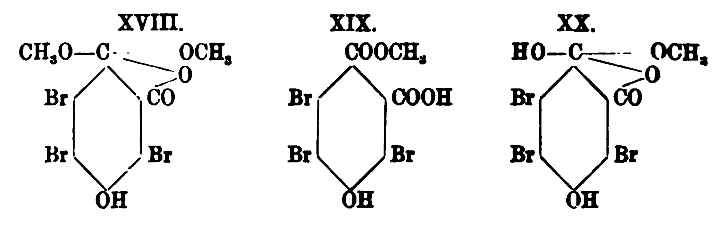
$CH{-}NHC_6H_5$ / Br, COOH, Br, Br, O — Chinoide Form in den Salzen.

Das *Pentabrom-p-oxyphtalid* (VIII) verdient besonderes Interesse durch seine Beziehungen zu dem *Tribrom-p-oxyphtalaldehyd*, bezw. der entsprechenden *Phtalsäure* (IX und X); es ist

*) Aehnliche Beobachtungen hat Liebermann bei dem Anilid der Methylnoropiansäure gemacht; er hält es auch für möglich, dass normale Verbindungen vorliegen [Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2030 (1896)].

nichts anderes als das *unsymmetrische Bromid* dieser Säure. Seine Constitution kann nicht zweifelhaft sein, es ist nicht anzunehmen, dass der Eintritt von Brom in die Seitenkette CH_2 der Phtalide zu einer Umlagerung führt. Wir hofften nun, dass es möglich sein würde, ausgehend von dem Anhydrid oder der Säure, das *symmetrische Bromid* oder doch das Chlorid darstellen zu können. Leider sind alle dahin gehenden Versuche resultatlos verlaufen; mit Phosphorpentabromid haben wir überhaupt keine Einwirkung erzielen können, auch nicht in Lösungsmitteln, und mit Phosphorpentachlorid entstanden phosphorhaltige Verbindungen. Wir mussten uns auf einen Vergleich der aus dem *Pentabromid* (VIII) und dem *Anhydrid* (IX) entstehenden Verbindungen beschränken, wobei sich ergeben hat, dass das Anhydrid dieselben Derivate liefert wie das Pentabromid; die unsymmetrischen Verbindungen scheinen also auch hier leichter zu entstehen. In keinem Falle haben wir das Auftreten isomerer Verbindungen mit Sicherheit constatiren können.

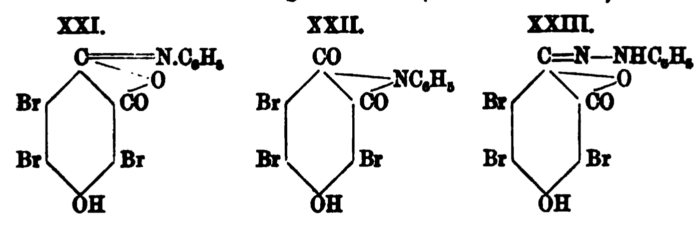
Beim Kochen mit Methylalkohol geht das *Pentabromid* leicht und glatt in einen *Dimethylester* über, für den, da Umlagerung nicht ohne weiteres angenommen werden darf, in erster Linie die Formel XVIII in Betracht kommt.



Derselbe Ester entsteht, wenn auch nur in geringer Menge, aus der Säure mit Hülfe des Silbersalzes, er bildet sich auch in guter Ausbeute aus dem Silbersalz des sauren Esters (XIX ?), so dass für diese Verbindung ebenfalls an unsymmetrische Structur (XX) gedacht werden muss. Bei Anwendung des *Silbersalzes* der *Tribromoxyphtalsäure* ist das Hauptproduct der Reaction ein

öliger Körper und es ist nicht unmöglich, dass in diesem Oel der isomere Ester vorliegt (vergl. den experimentellen Theil).

Auch bei der Einwirkung von Anilin entsteht aus dem *Pentabromid* und aus dem *Anhydrid* ein und dasselbe Anil, man wird also auch hier die unsymmetrische Formel gegenüber der anderen bevorzugen müssen (XXI und XXII).



Dasselbe gilt in Bezug auf das *Phenylhydrazon;* Pentabromid und *Anhydrid* geben dieselbe Verbindung, der man danach die Formel XXIII geben kann.

Sehr eigenartig ist das Verhalten des *Tribromoxyphtalanhydrides* gegen Alkalien, es bilden sich intensiv gelbe krystallinische Salze, welche aber durch einen Ueberschuss oder auch durch Wasser farblos in Lösung gehen. Die Lösung enthält *Tribromoxyphtalsäure.* Auch mit organischen Basen, z. B. mit Anilin, Pyridin, entstehen gelbe Salze, die beständig sind und in reinem Zustande dargestellt werden konnten.

Wir betrachten diese Salze aber nicht als einfache Phenolsalze des Oxyanhydrides, sondern halten sie für chinoïde Verbindungen, von einer Chinonform des Oxyaldehydes (XXIV) sich ableitend.

XXIV. HO—C, O, Br, CO, Br, Br, O

XXV. HO—C, NC_6H_5, Br, CO, Br, Br, O

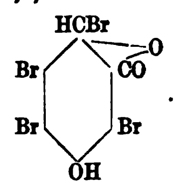
Auch das oben erwähnte *Anil* giebt mit Basen intensiv

gefärbte Salze, während die entsprechenden Verbindungen der *Anilsäure* farblos sind; auch hier nehmen wir eine chinoïde Form (XXV) an.

Ein stricter Beweis, dass es sich bei diesen gefärbten Salzen um chinoïde Verbindungen handelt, ist allerdings noch nicht erbracht worden, die Versuche sollen aber fortgesetzt werden. Die Salze des *p-Oxyphtalanhydrides* sind farblos, aber das Dibrom- und das Dichlorderivat giebt, wie Dr. Tropp gefunden hat, ebenfalls stark gefärbte Alkalisalze. Hiernach wäre es der Eintritt von Halogen, der den Uebergang in eine chinoïde Form ermöglicht.

Experimenteller Theil.

4-Oxy-3,5,6-tetrabromphtalid,



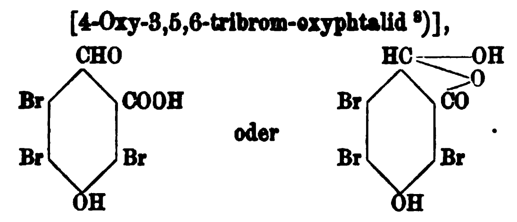
Diese Verbindung entsteht beim Bromiren der *Tribromoxytoluylsäure* [7]) mit feuchtem Brom; ihre Reindarstellung ist aber noch nicht gelungen, da sie von dem Hauptproducte der Reaction, der oben beschriebenen Aldehydsäure, nicht völlig befreit werden konnte. Wir verfuhren in der folgenden Weise: Das aus 5 g Tribromoxysäure dargestellte Rohproduct (vergl. unten bei Tribromoxyphtalaldehydsäure) wurde mit 40—50 ccm

[7]) Aus dem *Tribromoxyphtalid* (Formel III) haben wir diese Verbindung bis jetzt nicht erhalten können, auch nicht bei Anwendung der berechneten Menge von Brom. Das Reactionsproduct zeigte allerdings den richtigen Bromgehalt, erwies sich aber als ein Gemenge von *Tribrom-* und *Pentabromoxyphtalid*.

Benzol eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei die Aldehydsäure grösstentheils ungelöst bleibt. Die Benzollösung wird mit Benzin ausgefällt und das Ausgeschiedene (2—2,5 g) einer fractionirten Krystallisation aus Benzol-Benzin unterworfen, wobei man die einzelnen Fractionen auf ihren Bromgehalt prüfen muss. Auf diese Weise wurde ein Product erhalten, das vollständig einheitlich aussah, es bestand aus feinen, weissen, warzen- oder rosettenförmigen Krystallaggregaten, welche bei 196° zu einem braunen Oel schmolzen. Der Bromgehalt betrug 67,28 pC., während sich 68,66 pC. berechnen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass wir hier das *Tetrabromoxyphtalid*, verunreinigt durch die Aldehydsäure, in Händen haben. Behandelt man das Product mit Alkali oder Soda, so entsteht — bei Anwendung von Soda unter Gelbfärbung — die Aldehydsäure und Bromwasserstoff, ein anderes Product konnte nicht nachgewiesen werden. Wird mit Methylalkohol und etwas Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich in fast quantitativer Ausbeute neben Bromwasserstoff der unten beschriebene *Methylester* der *Aldehydsäure*.

3,5,6-Tribrom-4-oxyphtalaldehydsäure

[4-Oxy-3,5,6-tribrom-oxyphtalid [8])],



Diese Verbindung, welche wir der Kürze wegen als *Aldehydsäure* bezeichnen, entsteht als Hauptproduct bei der Bromirung der Tribrom-p-oxytoluylsäure mit feuchtem Brom bei 130—140°; sie ist ein Umwandlungsproduct des zunächst entstehenden *Tetrabrom-p-oxyphtalides*; gleichzeitig bilden sich

[8]) Die Ziffern entsprechen den in der ersten Abhandlung gebrauchten.

aber auch kleine Mengen *Pentabrom-p-oxyphtalid* und *Tribrom-p-oxyphtalsäureanhydrid.* Um diese Nebenproducte möglichst auszuschliessen, verfährt man in folgender Weise: *Tribromoxytoluylsäure* wird in Mengen von 5 g mit 2 ccm Brom und 0,5 ccm Wasser im geschlossenen Rohre drei bis vier Stunden auf 130—140° erhitzt und nach dem Erkalten und vorsichtigem Oeffnen das überschüssige Brom vollständig vertrieben. Das feste, gelbliche Rohproduct enthält immer etwas *Tetrabromoxyphtalid;* um dieses in die Aldehydsäure überzuführen, wird es in Soda unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle geschüttelt, die *Aldehydsäure* mit Salzsäure ausgefällt und nach dem völligen Trocknen aus Tetrachloräthan oder aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute wechselt, meist wurden etwa 50 pC. der berechneten Menge erhalten, einige Male aber auch bedeutend mehr.

Die *Aldehydsäure* krystallisirt aus Tetrachloräthan in sehr kleinen, farblosen, bisweilen auch röthlich gefärbten Nädelchen, aus Eisessig in kleinen, rundlichen Aggregaten, sie schmilzt bei 238° unter Bläschenbildung zu einem gelben Oel. In Aether, Alkohol, Aceton, heissem Eisessig ist sie leicht löslich, in Benzol sehr schwer löslich, in Benzin, sowie in Wasser fast unlöslich. Die Lösungen in Alkohol und in Aceton zeigen deutliche Fluorescenz. Soda und Alkali lösen sie ohne Veränderung; mit Brom auf 170—175° erhitzt, geht sie unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff in das entsprechende *Phtalsäureanhydrid* über. Bei niedriger Temperatur oder mit feuchtem Brom findet keine Einwirkung statt.

I. 0,2136 g, bei 100° im luftverdünnten Raume getrocknet, gaben 0,1887 CO_2 und 0,0230 H_2O.

II. 0,2704 g, ebenso getrocknet, gaben 0,3789 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_3Br_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	23,82	24,09	—
H	0,75	1,20	—
Br	59,58	—	59,63

Die *Tribromoxyphtalaldehydsäure* kann entsprechend den beiden oben angegebenen Formeln reagiren, doch tritt bei den Reactionen, wie dieses in der Einleitung ausgeführt worden ist, der Oxyphtalidcharakter in den Vordergrund. Als Aldehyd vermag sie ammoniakalische Silberlösung zu reduciren; auch das *Hydrazon* und das *Anilid* lassen sich am einfachsten von der Aldehydform ableiten, während sie bei der Salz- und Esterbildung mehr als Oxyphtalid reagirt.

Diacetylverbindung, $C_6Br_3(OC_2H_3O)\langle\begin{smallmatrix}CH.OC_2H_3O\\ \rangle O \\ CO\end{smallmatrix}$.

Leicht darstellbar mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure. Krystallisirt aus Benzol-Benzin in kleinen, weissen Blättchen vom Schmelzp. 177—178°. Ausser in Benzin in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Alkali unlöslich.

I. 0,2728 g gaben 0,2980 CO_2 und 0,0409 H_2O.
II. 0,1584 g „ 0,1826 AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_7Br_3O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	29,57	29,11	—
H	1,44	1,67	—
Br	49,27	—	49,05

Methylester der Tribromoxyphtalaldehydsäure.

Alle in Betracht kommenden allgemeinen Gesichtspunkte sind bereits in der Einleitung erwähnt, hier folgen nur die experimentellen Daten.

Pseudomonomethylester,

HC — OCH₃ / O / CO; Br, Br, Br; OH

Man löst die Aldehydsäure in gelinder Wärme in fünf Theilen Methylalkohol, setzt etwas concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure zu, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt erkalten und krystallisirt nach dem Absaugen aus Eisessig oder Benzol um.

In gleicher Weise kann der Ester aus dem *Tetrabromoxyphtalid* dargestellt werden.

Der *Ester* bildet feine, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 232—233°; in Eisessig, Benzol, Alkohol ist er in der Kälte schwer löslich, leichter löst er sich in der Hitze. In kalter Soda und Alkali leicht und ohne Veränderung löslich; beim Erhitzen tritt Verseifung ein.

I. 0,1754 g gaben 0,1658 CO_2 und 0,0210 H_2O.
II. 0,1066 g „ 0,1450 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	25,90	25,78	—
H	1,20	1,34	—
Br	57,54	—	57,88

Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung tritt intensive Gelbfärbung ein und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nädelchen ab, die aber unveränderter Ester sind (Schmelzp. 232°, gefunden Br 57,37). Die Gelbfärbung wird durch einen in geringer Menge entstehenden Körper hervorgerufen.

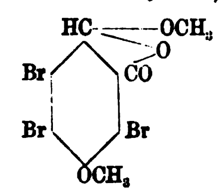
Acetylverbindung des Esters. Mit Anhydrid und Schwefelsäure oder mit Acetylchlorid darstellbar. Krystallisirt aus Eisessig in dicken, harten Nadeln vom Schmelzp. 179—180°.

Ziemlich löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, unlöslich in Alkali.

0,1049 g gaben 0,1294 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_3O_5$	Gefunden
Br	52,27	52,40

Pseudodimethylester,



Aus dem Silbersalz des *Pseudomonoesters* mit Jodmethyl dargestellt und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Kochen des *normalen Diesters* mit Methylalkohol. Feine, weisse Nadeln vom Schmelzp. 184—185°, in heissem Methylalkohol, in Eisessig und in Benzol leicht löslich, in Alkali unlöslich.

I. 0,1234 g gaben 0,1614 AgBr.
II. 0,1119 g „ 0,1457 AgBr.

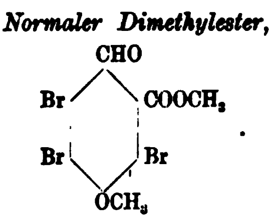
	Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	55,67	55,41	55,66

I. mit Silbersalz dargestellt, II. durch Umwandlung des isomeren Esters.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure entsteht die Acetylverbindung des Phenolesters. In Eisessiglösung mit *Phenylhydrazin* erhitzt, tritt langsam Gelbfärbung ein, es ist aber nicht gelungen, die färbende Substanz zu isoliren, die Hauptmenge des Esters bleibt unverändert.

Beim vorsichtigen Verseifen mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Methylalkohol geht der *Diester* in den *Phenolester* über.

Normaler Dimethylester,



Mit Hülfe des Silbersalzes dargestellt. Die Säure wird mit zwei Aeq. Aetznatron in Lösung gebracht, mit Silbernitrat ausgefällt und das gut getrocknete Silbersalz mit Benzol und Methyljodid einige Stunden am umgekehrten Kühler erhitzt. Man giesst dann die heisse Lösung ab und erhitzt nochmals mit etwas Benzol und Methyljodid.

Aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten zunächst in geringer Menge der *Phenolmonoester* aus. Man dampft dann ein und setzt etwas Benzin zu, beim Stehen krystallisirt als Hauptproduct der *normale Dimethylester* aus, meist durch kleine Mengen des *Pseudodimethylesters* verunreinigt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol unter Zusatz von etwas Benzin kann er leicht gereinigt werden. Aus den Mutterlaugen lässt sich mit einiger Geduld ein Theil des entstandenen *Pseudodiesters* rein abscheiden. Bequemer ist es, das Lösungsmittel zu verdampfen und den Rückstand mit Methylalkohol zu kochen, wobei der noch vorhandene normale Ester in die Pseudoform übergeht. Die Reinigung ist dann leicht.

Der *normale Diester* krystallisirt aus Benzol-Benzin in dicken, glänzenden Prismen von monoklinem Habitus, aus heissem Benzin in dicken, keilförmigen Nadeln, ähnlich aus heissem Eisessig. Er ist in Benzol und in Eisessig, namentlich in der Wärme, leicht löslich, viel weniger in Benzin. Der Schmelzpunkt liegt bei 140—141°.

0,1702 g gaben 0,2231 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O_4$	Gefunden
Br	55,67	55,80

Der Ester lässt sich nicht ganz so leicht verseifen, wie der isomere Pseudoester; er giebt wie dieser bei der Verseifung den unten beschriebenen *Phenolester*, dem sich aber bisweilen andere Producte beimengen. Beim Kochen mit Methylalkohol geht der normale Ester in den Pseudodiester über (vergl. oben). Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erhitzt, entsteht die Acetylverbindung des Phenolesters.

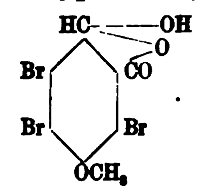
Phenylhydrazinverbindung, $C_6Br_3(OCH_3)\left<\begin{matrix}COOCH_3\\ CH{=}N_2HC_6H_5\end{matrix}\right.$,

entsteht beim Zusammenbringen des Esters in heisser Eisessiglösung mit Phenylhydrazin. Auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sie sich aus und wird durch Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Eisessig gereinigt. Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 166—167°, in Eisessig und in Benzol ziemlich löslich, etwas weniger in Alkohol.

I. 0,1066 g gaben 0,1170 AgBr.
II. 0,1733 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 11° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}Br_3N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	46,04	45,64	—
N	5,33	—	5,64

Methylphenolester,



Mit Hülfe des Silbersalzes leicht darzustellen; bildet sich auch beim vorsichtigen Verseifen der beiden Diester.

Zur Darstellung bringt man die Säure mit einem Aeq. Aetznatron in Lösung, am besten mit Hülfe von etwas Methylalkohol, verdünnt mit Wasser und fällt mit Silbernitrat aus. Das Silbersalz ist sehr schleimig, schwer abzufiltriren und kaum

auszuwaschen. Man saugt es auf Thon ab, trocknet gut und kocht mit Benzol und überschüssigem Jodmethyl einige Stunden und wiederholt dieses noch einmal.

Aus der heissen Benzollösung scheidet sich der grösste Theil des Esters in kleinen, glänzenden Blättchen aus, die meist durch etwas freie Säure verunreinigt sind. Durch Abdampfen lässt sich noch eine zweite Krystallisation gewinnen. Die Mutterlauge enthält Diester, sie wird abgedampft und der Rückstand durch Kochen mit Methylalkohol in den Pseudodiester übergeführt. Der ausgeschiedene Phenolester wird am besten durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt, wobei er in eine höher schmelzende Form übergeht.

Der *Ester*, wie er aus dem Silbersalz erhalten wird, krystallisirt aus heissem Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 202—203°, aus heissem verdünntem Methylalkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 216—218°. Aus heissem Benzol erhält man wieder Blättchen, die aber den hohen Schmelzpunkt zeigen. Der durch Verseifen des Diesters erhaltene Phenolester schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, sofort bei 215—216°.[9]) In Methylalkohol und in Eisessig ist der Ester leicht löslich, in Benzol, auch in der Hitze, schwer löslich. Mit Soda giebt er ein schwer lösliches Natriumsalz.

I. 0,1528 g (Schmelzp. 202—203°) gaben 0,2073 AgBr.
II. 0,1365 g (Nadeln 215—216°) „ 0,1850 AgBr.
III. 0,1522 g (Blättchen aus Pseudodiester erhalten 216—218°) gaben 0,2059 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Br	57,54	57,72	57,68	57,57

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Entsteht auch aus den beiden Diestern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Schwefel-

[9]) Ein Gemisch des bei 202—203° schmelzenden mit dem bei 216—218° schmelzenden schmolz bei 215—216°.

säure. Aus Benzol-Benzin krystallisirt die Acetylverbindung in dicken, verwachsenen Prismen, aus Eisessig in Nadeln; in Benzol und in Eisessig ist sie ziemlich leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 188—189°.

I. 0,1115 g gaben 0,1379 AgBr.
II. 0,1865 g „ 0,2308 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	52,27	52,63	52,58

I. aus Phenolester; II. aus Diester Schmelzp. 140°.

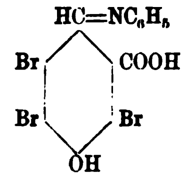
Phenylhydrazinverbindung, $C_6Br_3(OCH_3)\langle \begin{smallmatrix} CH=N \\ | \\ CO-NC_6H_5 \end{smallmatrix}$

In heisser essigsaurer Lösung dargestellt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Lange, glänzende, farblose Nadeln, bei 240—242° unter Zersetzung schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1507 g gaben 0,1746 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2Br_3N_2$	Gefunden
Br	49,05	49,30

Anilid der Tribromoxyphtaltaldehydsäure,



Entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse Lösung der Aldehydsäure in Eisessig. Beim Erkalten scheidet es sich in weissen, glänzenden, filzigen Nadeln ab; in Eisessig ist es ziemlich löslich, weniger in Alkohol und in Benzol. Beim Erhitzen zersetzt es sich über 200° unter Schwärzung.

0,1218 g gaben 0,1443 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_3O_3N$	Gefunden
Br	50,29	50,38

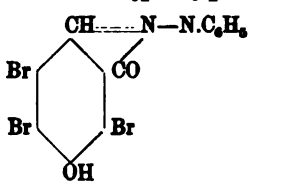
Mit Alkali oder Soda entsteht ein *gelbes Salz*, das aber rasch farblos in Lösung geht; wir fassen es wie die gelben Salze des Anhydrides als chinoïde Verbindung auf (vergl. die Einleitung).

Das *Anilinsalz* ist ebenfalls gefärbt; es entsteht beim Erwärmen des *Anilides* oder auch der Aldehydsäure mit Anilin. Schwach gelbe Krystallmasse, in Alkohol und in Benzol leicht löslich. Soda und Alkali zersetzen es unter Abspaltung von Anilin.

0,1034 g gaben 0,1023 AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_3O_3N_2$	Gefunden
Br	42,01	42,10

3,5,6-Tribrom-4-oxyphenylphtalazon,



Die Aldehydsäure wird in zehn Theilen Eisessig in der Wärme gelöst und 0,25 Theile Phenylhydrazin, gelöst in etwas Essigsäure, zugefügt. Die Abscheidung des Hydrazons beginnt bald und schliesslich erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, man saugt ab und krystallisirt aus heissem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle um. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das *Phtalazon* krystallisirt in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 224—225°; in Eisessig, Alkohol, Aether ist es schwer löslich, etwas leichter löst es sich in Benzol. In Alkali ist es nicht löslich.

I. 0,1757 g gaben 9 ccm Stickgas bei 17,5° und 752 mm Druck.
II. 0,0952 g „ 0,1142 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_7Br_3N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5,91	5,97	—
Br	50,50	—	51,04

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Kurze, weisse Nadeln vom Schmelzp. 171°, in Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0,3008 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 18,6° und 750 mm Druck.
0,0671 g „ 0,0730 AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_9Br_3N_2O_3$	Gefunden
N	5,43	5,45
Br	46,39	46,29

4-Oxy-3,5,6-pentabromphtalid,

CBr₂—O, Br, CO, Br, Br, OH

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf die *Tribromoxytoluylsäure* bei höherer Temperatur, hat aber auf diesem Wege nicht rein erhalten werden können; man muss von dem früher beschriebenen *Tribromoxyphtalid* (Einleitung, Formel III) ausgehen. 5 g Phtalid werden mit 4 ccm trocknem Brom drei Stunden auf 180—185° erhitzt, das überschüssige Brom abgedunstet und das Rohproduct (etwa 7 g) in 30 ccm siedendem Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren das halbe Volum heisses Benzin zugesetzt. Ausbeute 4—5 g.

Das *Pentabromoxyphtalid* krystallisirt aus Benzol-Benzin in weissen, glänzenden, verwitternden Blättchen, welche bei 178—179° zu einem gelben Oele schmelzen. Ausser in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

I. 0,1988 g, bei 90—100° im luftverdünnten Raume getrocknet, gaben 0,1312 CO_2 und 0,0077 H_2O.
II. 0,1896 g gaben 0,2238 AgBr.

	Berechnet für $C_8HBr_5O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	17,62	17,99	—
H	0,18	0,43	—
Br	73,38	—	73,57

In Soda oder Alkali löst sich die Pentabromverbindung unter Bildung von *Tribromoxyphtalsäure*, wobei intermediär ein intensiv gelber Körper sich bildet (vergl. hierüber die Einleitung und bei Tribromoxyphtalanhydrid). Auch beim Kochen mit Wasser tritt Umwandlung in die *Tribromoxyphtalsäure* ein. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, mit Methylalkohol unter Austausch von zwei Bromatomen ein *Dimethylester*.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Zusatz von etwas Wasser begünstigt die Krystallisation. Weisse Nadeln vom Schmelzp. 158°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Alkali.

0,1073 g gaben 0,1716 AgBr.

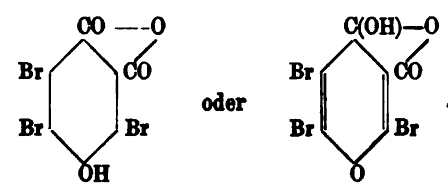
	Berechnet für $C_{10}H_3Br_5O_4$	Gefunden
Br	68,13	68,06

Einwirkung von Methylalkohol. Beim Kochen mit Methylalkohol tauscht das Pentabromid zwei Atome Brom gegen $2\,CH_3O$ aus und geht in einen *Dimethylester* über. Den gleichen Ester erhält man aus der *Tribromoxyphtalsäure* mit Hülfe des Silbersalzes; er ist bei dieser Säure genauer beschrieben. Das Auftreten eines isomeren Esters konnte nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Anilin. Bei der Einwirkung von Anilin werden zwei Bromatome gegen den Rest $N\text{-}C_6H_5$ ausgetauscht. Die entstehende Verbindung ist identisch mit dem Anil aus dem *Tribromoxyphtalanhydrid*, sie ist dort beschrieben worden.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Auch hier ist das entsprechende Product identisch mit dem aus dem Anhydrid erhaltenen.

3,5,6-Tribrom-p-oxyphtalanhydrid,



Das Tribromoxyphtalanhydrid ist das Endproduct der Einwirkung von feuchtem Brom auf die *Tribromoxytoluylsäure*; es bildet sich auch, wenn feuchtes Brom bei 170—175° auf das *Oxytribromphtalid* oder trocknes Brom auf die *Tribromoxyphtalaldehydsäure* einwirkt. Aus dem *Oxypentabromphtalid* entsteht es bei Einwirkung von Alkali oder Soda.

Zur Darstellung erhitzt man 10 g *Tribromoxy-o-toluylsäure* (I) mit 6 ccm Brom und 0,5 g Wasser im Einschmelzrohre langsam bis auf 200°, lässt erkalten, öffnet das Rohr vorsichtig, dunstet das überschüssige Brom vollständig ab und krystallisirt den trocknen Rückstand aus Eisessig oder aus Tetrachloräthan um. Die Ausbeute beträgt 9 g.

Das *Tribromoxyphtalanhydrid* krystallisirt aus Tetrachloräthan in dicken Prismen vom Schmelzp. 220°, aus Eisessig in schönen grossen Nadeln, welche ein Mol. Eisessig enthalten[10]) und an der Luft verwittern. In heissem Eisessig, in Aceton und Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzol, schwer in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Benzin. Die Lösung in Aceton und in Alkohol zeigt schwach gelbe Farbe, bei starker Verdünnung tritt Fluorescenz ein. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

---

[10]) Gefunden 52,02 Br; berechnet 52,04.

I. 0,2746 g gaben 0,2434 CO_2 und 0,0106 H_2O.
II. 0,2740 g „ 0,2434 CO_2 „ 0,0080 H_2O.
III. 0,3057 g „ 0,4304 AgBr.
IV. 0,0910 g „ 0,1275 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_8HBr_3O_4$	I.	II.	III.	IV.
C	23,94	24,18	24,22	—	—
H	0,25	0,63	0,32	—	—
Br	59,83	—	—	59,92	59,63

I und III aus Tribromoxysäure dargestellt; II und IV aus Tribromoxyphtalid.

Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid langsam in Lösung, es entsteht die zugehörige Säure, welche mit Aether ausgezogen werden kann.

Sehr eigenartig ist das Verhalten des Anhydrides gegen Soda, Ammoniak, Anilin, Pyridin und andere organische Basen; es entstehen gelbgefärbte, salzartige Verbindungen, während die Salze der *Tribromoxyphtalsäure* farblos sind. Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, betrachten wir diese gefärbten Verbindungen als *chinoïde Derivate* und leiten sie von der zweiten oben gegebenen Formel ab.

Ein *Natriumsalz* des Anhydrides entsteht beim Anrühren mit Sodalösung oder Natriumacetatlösung. Es bildet ein intensiv gelbes, krystallinisches Pulver, hat aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden können. Mit Wasser geht es langsam farblos in Lösung, indem *Tribromoxyphtalsäure* entsteht.

Mit *Ammoniak* bildet das Anhydrid augenscheinlich verschiedene Verbindungen; wird es einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt, so entsteht ein intensiv gelber Körper, der bei längerem Verweilen im Ammoniakdampf wieder weiss wird. Beim Erhitzen auf 200° verliert diese weisse Verbindung Ammoniak und geht in eine beständige gelbe Substanz über, verschieden von der zuerst erhaltenen. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

Anilinsalz. Man löst das Anhydrid in 20 Theilen Tetrachloräthan, verdünnt mit 20 Theilen Aether und setzt 0,5 Theile Anilin, in Aether gelöst, hinzu. Das Salz scheidet sich sofort als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus; durch Waschen mit Aether wird es gereinigt.

0,1129 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1291 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_3O_4N$	Gefunden
Br	48,57	48,66

Soda und Alkali lösen das Anilinsalz unter Abspaltung von Anilin. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 200°, sowie beim Kochen mit Eisessig tritt Wasser aus, es entsteht das unten beschriebene Anil.

Pyridinsalz. Lässt sich leicht in Aceton- oder in Tetrachloräthanlösung darstellen. Kleine, intensiv gelbe Kryställchen, welche bei 215—216° zu einem braunen Oele schmelzen. Beim Liegen an der Luft tritt keine Zersetzung ein, Salzsäure scheidet sofort Anhydrid ab, Soda und Alkali lösen es unter Abspaltung von Pyridin.

0,1307 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1525 AgBr.

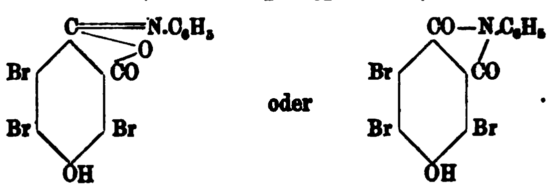
	Berechnet für $C_{13}H_6Br_3O_4N$	Gefunden
Br	49,98	49,65

Acetylverbindung. Aus dem Anhydrid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzp. 226°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und in Benzol. In Soda ist die Verbindung unlöslich, in Alkali löst sie sich farblos auf.

0,1104 g gaben 0,1405 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_3Br_3O_5$	Gefunden
Br	54,16	54,16





Das Anil kann sowohl aus dem oben beschriebenen Pentabromid, als auch aus dem Anhydrid dargestellt werden. Erstere Bildungsweise und ebenso die Entstehung aus dem chinoïden Anilinsalze spricht für die unsymmetrische Constitution.

Zur Darstellung löst man das Pseudobromid oder das Anhydrid in heissem Eisessig und setzt die nöthige Menge Anilin zu. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Man saugt ab und krystallisirt aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser um.

Schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 247—248° zu einem gelben Oele schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Benzol in der Wärme ziemlich löslich, weniger in der Kälte.

I. 0,1099 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1302 AgBr.
II. 0,1753 g, „ 100° „ „ 0,2078 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_6Br_3NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	50,40	50,41	50,45

I aus Anhydrid, II aus Pentabromid.

Die *Alkalisalze* des Anils sind orangegelb, das *Anilinsalz* gelb; wir leiten diese Verbindung von der chinoïden Form des Anils ab, in ähnlicher Weise wie die gefärbten Salze des Tribromoxyphtalanhydrides (vergl. auch die Einleitung).

Das *Anilinsalz* scheidet sich als gelbes, krystallinisches Pulver ab, wenn eine Lösung des Anils in heissem Benzol mit Anilin versetzt wird. Es schmilzt bei 182—183° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

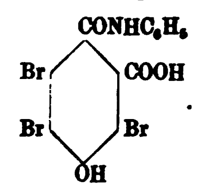
I. 0,2894 g gaben 10 ccm Stickgas bei 10° und 740 mm Druck.
II. 0,1113 g „ 0,1100 AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}Br_3N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	4,93	4,87	—
Br	42,15	—	42,06

Mit überschüssigem Alkali gehen die Salze des Anils schon in der Kälte farblos in Lösung, mit Alkalicarbonat erst beim Erwärmen; die Lösung enthält die zugehörige Anilsäure.

Acetylverbindung des Anils. Mit Natriumacetat und Anhydrid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Weisse, filzige Nadeln vom Schmelzp. 224—225°, unlöslich in Soda und kaltem Alkali und keine Gelbfärbung zeigend.

3,5,6-Tribrom-p-oxyphtalanilsäure,



Man übergiesst das Anil mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, lässt unter Umschütteln stehen, bis das zunächst entstehende gelbe Natriumsalz sich farblos gelöst hat und fällt dann mit Salzsäure aus.

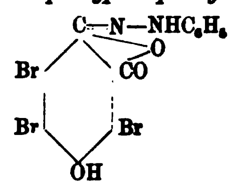
Die *Phtalanilsäure* bildet, auf diese Weise dargestellt, ein weisses, krystallinisches Pulver; sie verliert leicht Wasser und geht wieder in Anil über. Bei 110—120° tritt Schmelzen ein, die Schmelze erstarrt und schmilzt dann bei 240°. In Alkohol, Aceton, Eisessig ist die Säure leicht löslich, weniger in Benzol, sehr schwer in Aether; beim Umkrystallisiren aus Benzol bildet sich bereits Anil.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

0,2369 g gaben 0,2680 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_8Br_3O_4N$	Gefunden
Br	48,57	48,47

3,5,6-Tribrom-p-oxyphtalphenylhydrazon,



Man löst das Pentabromid oder das Anhydrid in sieben bis acht Theilen heissem Eisessig, setzt Phenylhydrazin zu, erwärmt noch kurze Zeit und lässt erkalten. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird mit etwas Wasser verdünnt, abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

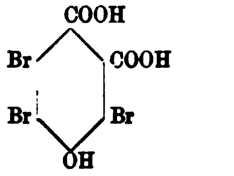
Das *Hydrazon* krystallisirt in schwach gelben, filzigen Nadeln, welche bei 265—266° unter Zersetzung schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1412 g gaben 0,1626 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_7Br_3N_2O_3$	Gefunden
Br	48,85	49,00

Mit Alkali tritt Gelbfärbung und dann farblose Lösung ein, welche beim Stehen an der Luft sich violett färbt; Säuren fällen aus ihr ein weisses Product.

3,5,6-Tribrom-p-oxyphtalsäure,



Durch Lösen des *Anhydrides* oder des *Pentabromides* in verdünntem Alkali, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln

mit Aether dargestellt. Auch durch Lösen des Anhydrides in heissem Wasser und Abdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kann sie erhalten werden.

Die *Tribromoxyphtalsäure* hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Lösung in glänzenden, weissen Nadeln oder Blättchen; sie giebt leicht Wasser ab und geht in das Anhydrid zurück. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sintern die Krystalle unter 100° zusammen, erstarren dann wieder und schmelzen nun bei 220°. In Wasser, Eisessig, Alkohol, Aceton sehr leicht löslich, weniger in Benzol und in Chloroform, in Benzin unlöslich.

I. 0,2046 g gaben 0,2731 AgBr.
II. 0,1155 g „ 0,1534 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_3Br_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	57,26	56,80	56,52

I aus Pentabromid, II aus Anhydrid dargestellt.

Im Gegensatze zu dem entsprechenden Anhydrid bildet die Säure mit Alkali farblose Salze, auch das Anilin- und das Pyridinsalz sind farblos; in der chinoïden Form scheint die Säure nicht existenzfähig zu sein.

Ester der Tribromoxyphtalsäure.

Sehr leicht entstehen die *sauren Ester* der Säure, sie bilden sich schon beim Erhitzen des Anhydrides mit Alkohol; Zusatz von Salzsäure begünstigt die Reaction[11]). Dargestellt ist auf diese Weise der *saure Methylester*, für den drei Formeln in Betracht kommen:

$$C_6Br_3(OH)\begin{cases}COOCH_3\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases},\quad C_6Br_3(OH)\begin{cases}COOH\ (1)\\COOCH_3\ (2)\end{cases},$$

$$C_6Br_3(OH)\begin{cases}C(OH)-OCH_3\\ \quad\rangle O\\CO\end{cases}.$$

[11]) Vergl. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 23, 397 (1902).

Im Hinblick auf die Ueberführung des Esters in den *Neutralester*, der unsymmetrisch sein könnte, erscheint auch hier die dritte Formel als die wahrscheinlichste.

Weniger leicht bildet sich der *Neutralester:*

$$C_6Br_3(OH)\langle{}^{COOCH_3}_{COOCH_3} \quad \text{oder} \quad C_6Br_3(OH)\langle{}^{C(OCH_3)_2}_{CO}\rangle O$$

Er ist aus dem Silbersalze der Säure und dem Silbersalze des sauren Esters zu erhalten, viel leichter aber aus der Pentabromverbindung (VIII). Diese Bildungsweise spricht entschieden zu Gunsten der unsymmetrischen Structur.

Saurer Methylester. Man löst das Tribromoxyphtalanhydrid in vier Theilen Methylalkohol und setzt zwei bis drei Theile concentrirte Schwefelsäure zu, erwärmt kurze Zeit und lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Die abgeschiedenen weissen Krystallmassen werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet, in Aether gelöst, zur Aufnahme des noch vorhandenen Wassers Chlorcalcium zugefügt und dann die Aetherlösung mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt. Beim Abdunsten des Aethers scheidet sich der Ester ab. Auch aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure lässt sich der Ester umkrystallisiren.

Kleine, weisse Nädelchen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, viel weniger in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen verliert der absolut trockne Ester, ohne vorher zu schmelzen, Methylalkohol und geht in das Anhydrid über. Haften ihm aber noch Spuren von Feuchtigkeit oder Salzsäure an, so tritt meist bei 130—140° Schmelzen ein, die Schmelze wird aber wieder fest und schmilzt dann bei 220° (Schmelzpunkt des Anhydrides). Auch bei längerem Verweilen im luftleeren Raume wird leicht etwas Methylalkohol abgegeben und Anhydrid gebildet; der Ester giebt dann mit Soda deutliche Gelbfärbung, während er sonst farblos löslich ist.

I. 0,1454 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1898 AgBr.
II. 0,1077 g, „ „ „ „ 0,1404 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	55.41	55,55	55,47

I aus Aether-Benzol krystallisirt, II aus methylalkohol. Salzsäure.

Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erwärmt, geht der saure Ester in das Acetylderivat des Anhydrides über.

Dimethylester. Wir haben den Neutralester aus der Säure, dem sauren Ester und dem Pentabromphtalid dargestellt und in allen Fällen ein und dieselbe Verbindung erhalten; ein zweiter Methylester hat bis jetzt nicht isolirt werden können. Aus der Säure erhält man den Ester durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Das entstehende Product war ölig und schied erst bei längerem Stehen kleine Mengen des Esters ab, der Rest blieb flüssig und liess sich auch mit Essigsäureanhydrid nicht in ein festes Product überführen. Ob hier der isomere (symmetrische?) Ester vorliegt, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Ungleich besser sind die Resultate, wenn man von dem sauren Ester ausgeht, diesen mit einem Aeq. Aetznatron in Lösung bringt, mit Silbernitrat fällt und mit Jodmethyl umsetzt. Oelige Producte entstehen nur in geringer Menge.

Sehr leicht und in fast quantitativer Ausbeute erhält man den Ester aus dem Pentabromid. Man löst in etwa vier Theilen Methylalkohol, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden, lässt dann abdunsten und krystallisirt den Ester aus wenig Methylalkohol oder aus Eisessig um.

Der *Dimethylester* krystallisirt in Prismen und dicken Nadeln von rhombischem Habitus; er schmilzt bei 148° und ist in Methylalkohol und in Eisessig leicht löslich, etwas weniger leicht in Benzol. Soda und Alkalien lösen ihn farblos.

I. 0,1108 g gaben 0,1402 AgBr.
II. 0,1336 g „ 0,1684 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_7Br_3O_3$	I.	II.
Br	53,67	53,72	53,64

I aus Säure, II aus Pentabromid dargestellt.

Die *Acetylverbindung des Esters* entsteht beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Eisessig in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 124°; in Soda und Alkali unlöslich.

Bei einem Theile dieser Versuche hat uns Herr Dr. Tropp bereitwilligst unterstützt, wir statten ihm dafür auch an dieser Stelle unseren Dank ab.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Ueber die Thiopyrazolone;

von *A. Michaelis.*

(Eingelaufen am 4. März 1908.)

Nachdem es gelungen war, Azoverbindungen der Thiopyrazolone [1]), sowie Thiopyrine und Pseudothiopyrine [2]) der verschiedensten Art zu erhalten, musste es von Interesse sein, auch die Muttersubstanzen aller dieser Körper, die Thiopyrazolone, zu isoliren.

Frühere Versuche, diese Verbindungen durch Abspaltung von Methyl aus den Thiopyrinen oder Pseudothiopyrinen zu gewinnen, hatten nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, da das Methyl zu fest an den Schwefel gebunden war. Während sich das jodwasserstoffsaure Antipyrin beim Erhitzen glatt in Jodmethyl und Phenylmethylpyrazolon spaltet, wurde das jodwasserstoffsaure Thiopyrin auf diese Weise nur in das entsprechende Salz des Pseudothiopyrins umgelagert [3]) und das Pseudothiopyrin oder Thiomethylpyrazol blieb auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre auf 200°

[1]) Diese Annalen **328**, 183.

[2]) Diese Annalen **320**, 1; **331**, 197.

[3]) Diese Annalen **331**, 199.

unverändert. Neuere Versuche zeigten, dass auch Erhitzen mit einem Gemische von Eisessig und 48-procentiger. Bromwasserstoffsäure, das neuerdings von R. Stoermer[4]) mit so schönem Erfolge zum Entalkyliren angewandt wurde, sowohl beim Erhitzen am Rückflusskühler wie im Einschmelzrohre auf hohe Temperatur ohne Wirkung war. Andere Pseudothiopyrine dagegen wurden zwar durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren verändert, spalteten dabei aber Schwefel ab, wie das Pseudomethylthiopyrin, das so in Phenyldimethylpyrazol überging[5]):

```
            NC6H5                             NC6H5
           /    \                            /    \
          N      C.SCH3 + HCl  =            N      CH   + CH3Cl + S.
          ‖      ‖                          ‖      ‖
      CH3C ——— C.CH3                    CH3C ——— C.CH3
```

Später gelang es mir, in Gemeinschaft mit R. Pander[6]), das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon auf andere Weise aus dem Thiopyrin zu erhalten, indem dasselbe durch Einwirkung von Benzoylchlorid in das Chlormethylat des Benzoylthiopyrazolons übergeführt, aus diesem das Chlormethylat abgespalten und das erhaltene Benzoylthiopyrazolon durch Erhitzen mit Salzsäure verseift wurde. Folgende Gleichungen erläutern diesen Prozess:

```
          NC6H5                                  NC6H5
         /    \                                 /    \
   CH3N-S-C       + C6H5COCl  ——>      CH3NCl  C.S.COC6H5  ——>
      ‖     ‖                               ‖     ‖
   CH3C --  CH                          CH3C ——— CH

                         NC6H5
                        /    \
                       N      C.S.COC6H5 + CH3Cl,
                       ‖      ‖
                   CH3C ——— CH

          NC6H5                                  NC6H5
         /    \                                 /    \
        N      C.S.COC6H5 + H2O   =            N      C.SH  + C6H5COOH.
        ‖      ‖                               ‖      ‖
    CH3C ——— CH                            CH3C ——— CH
```

---

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 321.

[5]) Michaelis und Müller, diese Annalen **331**, 239.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2774.

In entsprechender Weise erhielt ich in Gemeinschaft mit E. Dulk[7]) das p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, wobei jedoch die Benzoylverbindung zweckmässiger mit Alkali verseift wird.

Diese Darstellungsmethode leidet unter dem Uebelstande, dass bei der Destillation des Chlormethylates des Benzoylthiopyrazolons immer auch eine Spaltung in Benzoylchlorid und Thiopyrin stattfindet, welch letzteres sich bei der hohen Temperatur in Pseudothiopyrin umlagert:

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ CH_3NCl \quad C.S.COC_6H_5 \\ CH_3C\text{——}CH \end{array} \longrightarrow C_6H_5COCl + \begin{array}{c} NC_6H_5 \\ CH_3N \quad S\text{-}C \\ CH_3C\text{——}CH \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad C.SCH_3. \\ CH_3C\text{——}CH \end{array}$$

Man erhält daher ein Gemisch von Phenylmethylthiopyrazolon mit Pseudothiopyrin, das nur unter Verlust an ersterem getrennt werden kann.

Eine zweite Darstellungsweise der Thiopyrazolone ist neuerdings von R. Stoermer und D. Johannsen[8]) beobachtet worden. Während beim Erhitzen von Pyrazolonen mit Phosphorpentasulfid nach Andreoci[9]) Reduction zu den entsprechenden Pyrazolen erfolgt, fanden die genannten Chemiker, dass diese Pyrazolone beim Erhitzen in Xylollösung mit Phosphorpentasulfid in Thiopyrazolone übergeführt werden, ähnlich wie nach Hantzsch[10]) das Acetamid in Benzollösung durch Schwefelphosphor in Thioacetamid, Pyrrolidon nach J. Tafel und P. Lawaczeck[11]) in Thiopyrrolidon übergeht. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon sowie die entsprechende Tolyl-

---

[7]) Ueber das 1-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate, Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 3701.

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 648.

[10]) Diese Annalen **250**, 264.

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2842.

verbindung konnten nach dieser Methode bequem erhalten werden.

Das Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SH \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & C.COC_6H_5 \end{array}$$

endlich lässt sich direct aus dem entsprechenden Phenylmethylbenzoyl-5-chlorpyrazol, dessen Chloratom nach Michaelis und Bender[12]) leicht beweglich ist, durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Alkalisulfhydrat darstellen

Die Ergebnisse der genaueren Untersuchung der angeführten Thiopyrazolone bilden den Inhalt der nachfolgenden Abhandlung.

Die Thiopyrazolone sind schön krystallisirende Verbindungen, deren einfache Repräsentanten meist farblos sind, während die in 4-Stellung substituirten Derivate vielfach gelb gefärbt sind, wie das 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl- und das 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthylthiopyrazolon[8]) sowie das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon. Die Schmelzpunkte derselben liegen, soweit die Thiopyrazolone bis jetzt untersucht sind, niedriger als die der entsprechenden Pyrazolone.

	-thiopyrazolon Schmelzp.	-pyrazolon Schmelzp.
1-Phenyl-3-methyl-	109°	127°
1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-	45—46°	55—56°
1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-	112°	118°
1-Tolyl-3-methyl-	135°	138°

Die in 4-Stellung nicht völlig substituirten Thiopyrazolone besitzen noch basische Eigenschaften, indem sie sich in Säuren lösen und noch krystallisirte salzsaure Salze, sowie Platindoppelsalze bilden. Sie sind ferner leicht löslich auch in verdünnten Alkalien, einschliesslich Ammoniak und kohlensauren Alkalien unter Salzbildung, indem sie sich ganz wie Thiophenole z. B. entsprechend der Formel

[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 523.

NC_6H_5
N C.SH,
CH_3C—CH

verhalten. Mit Quecksilberoxyd bilden sie leicht Mercaptide:

NC_6H_5 NC_6H_5
N C.S—Hg—S—C N
CH_3C—CH HC—$C.CH_3$

mit Quecksilberchlorid Chlormercaptide:

NC_6H_5
N CS.HgCl,
CH_3C—CH

und mit allen oxydirenden Substanzen Disulfide:

NC_6H_5 NC_6H_5
N C.S—SC N
CH_3C—CH CH- $C.CH_3$

Die Neigung zur Entstehung solcher Disulfide ist so gross, dass die Thiopyrazolone stark reducirend wirkende Körper sind. Eine salzsaure Lösung derselben bleicht Lackmuspapier in kurzer Zeit, Indigolösung fast sofort und entfärbt eine Kaliumpermanganatlösung. Mit Jod lässt sich die Lösung der Thiopyrazolone in kohlensaurem Alkali ebenso titriren wie eine Natriumthiosulfatlösung. Bei weiterem Zusatz von Jod findet, wenn auch langsam, ein Ersatz des Wasserstoffatoms in 4-Stellung statt. Aehnlich wirken auch die übrigen Halogene[13]). Versetzt man eine salzsaure Lösung der Thiopyrazolone mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht nur, ganz vorübergehend, zuerst eine grünliche, dann eine bleibende weisse Trübung

[13]) Auch die Pyrazolone entfärben Jodlösung, wahrscheinlich unter Bildung von Bispyrazolonen, sie entfärben auch in alkalischer Lösung Indigolösung, nicht aber in saurer Lösung wie die Thiopyrazolone, sie bleichen auch nicht Lackmuspapier.

von ausgeschiedenem Disulfid, die erst auf Zusatz von Alkohol verschwindet, während eine ebensolche Lösung eines Pyrazolons sich mit Eisenchlorid tief braun färbt. Diese Reaction kann sehr gut zur raschen Unterscheidung der Pyrazolone und Thiopyrazolone benutzt werden. Eine alkoholische Lösung der Thiopyrazolone färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend schwarzbraun.

Durch Wasserstoffsuperoxyd werden die Thiopyrazolone in alkalischer Lösung zu 5-Sulfosäuren oxydirt, z. B. zu

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SO_2OH, \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & CH \end{array}$$

die sehr gut charakterisirte, beständige Verbindungen darstellen.

Gegen reducirende Körper sind die Thiopyrazolone dagegen sehr beständig, indem z. B. das 1-Phenylmethylthiopyrazolon weder in salzsaurer Lösung durch Zink, noch in alkoholischer Lösung durch Natrium verändert wird.

Durch Jodmethyl werden die Thiopyrazolone sowohl in alkoholischer wie in alkalischer Lösung sofort in Pseudothiopyrine übergeführt:

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SH \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & CH \end{array} + JCH_3 = \begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SCH_3,HJ. \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & CH \end{array}$$

Die directe Ueberführung in ein Thiopyrin gelang so in keiner Weise, während bekanntlich die Pyrazolone durch Jodalkyle leicht in Antipyrine übergehen.

Schüttelt man eine alkalische Lösung der Thiopyrazolone mit Benzoylchlorid, so entsteht leicht ein gut krystallisirendes Benzoylthiopyrazolon, eine Reaction, die zweckmässig zur Charakterisirung der Thiopyrazolone benutzt werden kann.

Durch Einwirkung von Diazoniumchloriden auf die alkalische Lösung der Thiopyrazolone tritt leicht der Azorest in

4-Stellung, indem intensiv gefärbte Verbindungen z. B. von der Formel

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SH \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & C.N{=}NC_6H_5 \end{array}$$

entstehen, die mit den früher[14]) aus den Azoverbindungen der 5-Chlorpyrazole durch Kaliumsulfhydrat erhaltenen Körpern identisch waren.

Versetzt man eine Eisessiglösung der Thiopyrazolone mit Natriumnitrit, so nimmt erstere eine intensiv grüne Färbung an, indem wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung entsteht. Dieselbe lässt sich jedoch nicht isoliren, da sie nach kurzer Zeit, auch bei starker Abkühlung, unter Entwickelung von Stickoxyd in ein Disulfid übergeht.

Die Thiopyrazolone reagiren aber nicht allein in der Thiophenolform, sondern vermögen auch mit Ketonen und Aldehyden Verbindungen wie echte Pyrazolone zu bilden.

Erhitzt man Aceton mit Phenylmethylthiopyrazolon im Wasserbade im Einschmelzrohre, so entsteht der Hauptsache nach das normale Condensationsproduct

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & CS \\ \| & & | \\ CH_3C & — & C{=}C(CH_3)_2 \end{array}$$

in farblosen, langen Nadeln. Ein starker Geruch des ursprünglichen Reactionsproductes nach Schwefelwasserstoff zeigte aber schon, dass noch eine Nebenreaction stattgefunden hatte. In der That gelang es einen zweiten Körper zu isoliren, bei dessen Bildung das Thiopyrazolon wieder in der Thiophenolform in Reaction getreten war, indem Condensation von zwei Mol. Thiopyrazolon mit einem Mol. Aceton stattgefunden hatte und ausserdem ein Mol. Schwefelwasserstoff ausgetreten war:

---

14) Michaelis, Leonhard und Wahle, diese Annalen 238, 189.

$$
2\;\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad C.SH \\ \| \quad\; \| \\ CH_3C\text{—}CH \end{array} + (CH_3)_2CO =
$$

$$
H_2O + \begin{array}{ccc} NC_6H_5 & & NC_6H_5 \\ N \quad C.SH & HSC & N \\ CH_3C\;\;\; C\text{—} & C & \text{—}C\;\;\; C.CH_3 \\ & | & \\ & (CH_3)_2 & \end{array} \longrightarrow
$$

$$
\begin{array}{ccccc} NC_6H_5 & & S & & NC_6H_5 \\ N \quad C & & & & C \quad N \\ \| \quad\; \| & & & & \| \quad\; \| \\ CH_3C\text{—}C & & & & C\text{—}C.CH_3 \\ & & C & & \\ & & | & & \\ & & (CH_3)_2 & & \end{array} + H_2S.
$$

Es war hier also direct eine Condensation eingetreten, wie sie nach den Untersuchungen von **Michaelis** und **Zilg**[15]) bei den Ketobispyrazolonen durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid erfolgt, das einem Mol. eines solchen Ketobispyrazolons ein Mol. Wasser entzieht:

$$
\begin{array}{ccc} NC_6H_5 & & NC_6H_5 \\ N \quad C.OH & & HO.C \quad N \\ \| \quad\; \| & & \| \quad\; \| \\ CH_3C\text{—}C\text{—} & C & \text{—}C\text{—}C.CH_3 \\ & | & \\ & (CH_3)_2 & \end{array} - H_2O = \begin{array}{ccccc} NC_6H_5 & & O & & NC_6H_5 \\ N \quad C & & & & C \quad N \\ \| \quad\; \| & & & & \| \quad\; \| \\ CH_3C\text{—}C & & & & C\text{—}C.CH_3 \\ & & C & & \\ & & (CH_3)_2 & & \end{array}
$$

Die Bildung dieser Verbindungen ist wohl durch die Neigung zur Schliessung des inneren sechsgliedrigen Ringes bedingt, den man als einen Dimethyl-γ-pyron-, bezw. Thiopyronring bezeichnen kann:

$$
\begin{array}{c} O \\ C \qquad C \\ \| \qquad \| \\ C \qquad C \\ C \\ (CH_3)_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} S \\ C \qquad C \\ \| \qquad \| \\ C \qquad C \\ C \\ (CH_3)_2 \end{array}.
$$

---

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 870.

Das Anhydroisopropylenphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 163°, die jetzt erhaltene entsprechende Schwefelverbindung bei 174°. Beide bilden farblose, gut ausgebildete Krystalle.

Beim Erhitzen des Phenylmethylthiopyrazolons mit Acetophenon trat ebenfalls der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, es gelang jedoch nur das normale Condensationsproduct zu isoliren.

Auch mit Benzaldehyd condensiren sich die Thiopyrazolone schon beim Erhitzen im Wasserbade. Es bildet sich dann nur wenig Schwefelwasserstoff, indem das normale Condensationsproduct als gut krystallisirender, völlig farbloser Körper entsteht.

Das Phenylmethyl-5-pyrazolon ist sehr geneigt, durch oxydirende Mittel in ein Bisphenylmethylpyrazolon überzugehen. Auch das entsprechende Thiopyrazolon bildet eine solche Bisverbindung, doch wird hierbei auch der am Schwefel gebundene Wasserstoff weggenommen, so dass hier ein innerer sechsgliedriger Ring

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & NC_6H_5 & & & & NC_6H_5 & . \\
N & & C & S-S & C & & N \\
\| & & \| & & \| & & \| \\
CH_3C & - & C & - & C & - & C.CH_3
\end{array}
$$

entsteht. Diese Verbindung bildet sich durch Erhitzen des 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolons mit concentriter Salzsäure im Einschmelzrohre unter Abspaltung von Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure:

$$
2\;\begin{array}{ccc}
 & NC_6H_5 & \\
N & & C.S.COC_6H_5 \\
\| & & \| \\
CH_3C & - & CBr
\end{array} + 2\,H_2O =
$$

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & NC_6H_5 & & & & NC_6H_5 & \\
N & & C & S-S & C & & N \\
\| & & \| & & & & \| \\
CH_3C & - & C & - & C & - & C.CH_3
\end{array} + 2\,C_6H_5COOH + 2\,HBr.
$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Destillation der Disulfide unter Abspaltung von Wasserstoff. Bei dem

p-Tolylmethyl-5-thiopyrazolon wurde in entsprechender Weise nur ein öliger Körper erhalten.

Durch Erhitzen der Thiopyrazolone mit Kupfer oder Silber oder bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid wird denselben der Schwefel entzogen, indem Pyrazole entstehen.

Wenn ich zum Schlusse dieser Uebersicht die Thiopyrazolone mit den Pyrazolonen vergleiche, so ergiebt sich folgendes Resultat:

1) Thiopyrazolone und Pyrazolone zeigen das *gemeinschaftliche* Verhalten:

a. Beide condensiren sich leicht mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt im Verhältniss 1 : 1 Molgew. zu Benzylidenverbindungen. Diese sind aber in der *Pyrazolonreihe intensiv roth* gefärbt, in der *Thiopyrazolonreihe farblos.*

b. Ebenso condensiren sich beide mit Ketonen unter Wasseraustritt im Verhältniss von 1 : 1 und 1 : 2 Molgew. Im letzteren Falle verlieren aber die so entstehenden Ketobisthiopyrazolone sogleich noch ein Mol. H_2S, indem ringförmige Verbindungen entstehen, welche sich in der Pyrazolonreihe erst unter Anwendung wasserentziehender Mittel bilden.

c. Beide bilden mit Diazoniumchloriden gefärbte Azoverbindungen.

d. Beide haben sowohl basischen wie sauren Charakter, sie können also beide auch in der Enolform reagiren, doch ist dies bei den Thiopyrazolonen öfter der Fall, auch haben diese Verbindungen einen stärker sauren Charakter. Entsprechend der grossen Affinität des Schwefels zum Quecksilber bilden sie leicht Mercaptide.

2) Thiopyrazolone und Pyrazolone *unterscheiden* sich wesentlich durch folgendes *abweichende Verhalten:*

a. Die Pyrazolone bilden mit Jodalkylen Antipyrine, die Thiopyrazolone nicht die entsprechenden Thiopyrine, sondern Pseudothiopyrine. Dementsprechend bilden die Azoderivate der Pyrazolone Azoantipyrine, die Azoderivate der Thiopyrazolone Azopseudothiopyrine.

b. Die Pyrazolone bilden mit salpetriger Säure Isonitrosoverbindungen, die Thiopyrazolone unbeständige Nitrosoverbindungen, die rasch in Disulfide übergehen.

c. Bei der Oxydation geben die Pyrazolone Bispyrazolone unter Verknüpfung zweier Pyrazolonreste durch je ein Kohlenstoffatom, die Thiopyrazolone dagegen Disulfide unter Verknüpfung durch je ein Schwefelatom. Bei der Oxydation der Thiopyrazolone durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen Sulfonsäuren.

d. Die Bispyrazolone geben bei weiterer Oxydation Pyrazolblau, indem zwei Pyrazolonreste durch doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome verknüpft werden, die Disulfide dagegen unter Abspaltung von Wasserstoff farblose Verbindungen, indem je zwei Thiopyrazolonreste durch ein Schwefelatom und ein Kohlenstoffatom verknüpft werden.

I. Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Robert Pander* [16]).

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

$$C_{10}H_{10}N_2S = \begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad CS \\ CH_3C - CH_2 \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung vom Thiopyrin aus unterwirft man, wie schon angegeben, das Chlorbenzoylat des Thio-

[16]) Inaug.-Dissert. Rostock 1906. Diese und die folgenden Untersuchungen sind von mir revidirt und ergänzt. Meinen Assistenten Herrn Dr. Mühlberg und Herrn Omar Schmidt sage ich für die werthvolle Hülfe, die sie mir dabei leisteten, meinen aufrichtigen Dank.

pyrins der Destillation. Es ist aber nicht nöthig, diese Verbindung im reinen krystallisirten Zustande anzuwenden, sondern es genügt, die Componenten zusammenzubringen, die sich sogleich unter schwacher Erwärmung vereinigen. Man verfährt danach in folgender Weise: 20 g Thiopyrin werden in einem Destillationskölbchen mit 14 g Benzoylchlorid (je ein Molgew.) übergossen und das Ganze unter langsamem Anwärmen im luftverdünnten Raume destillirt. Unter starker Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes beginnt bei 80° unter 16 mm Druck die Abspaltung des Chlormethyls, wobei der Druck vorübergehend stark zurückgeht, und ist bei 120° beendet. Erhitzt man stärker, so geht zwischen 155° und 170° wenig eines dicken Oeles über, das in der Vorlage sofort erstarrt und wesentlich aus salzsaurem Pseudothiopyrin besteht, während von 170° bis 260° ein anfangs hellgelbes, mit Zunahme der Temperatur sich röthlich färbendes Oel destillirt, in dem sich allmählich ein fester Körper abscheidet. Diese Fraction besteht aus einem Gemisch von Benzoylthiopyrazolon und Pseudothiopyrin und wird sogleich nochmals unter vermindertem Drucke destillirt. Man fängt dabei den über 220° unter 16 mm Druck siedenden Theil für sich auf, der hauptsächlich Benzoylthiopyrazol enthält und übergiesst diesen mit Ligroïn. Beim Reiben erstarrt dann das Oel bald zu einer krystallinischen Masse, die man abpresst und aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Je 10 g des so erhaltenen reinen Benzoylthiopyrazolons, das unten näher beschrieben wird, erhitzt man nun mit einem Gemisch gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser drei bis vier Stunden im Einschmelzrohre auf 120°. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt und die salzsaure Lösung wiederholt unter Zusatz von Wasser eingedampft, um noch vorhandene Benzoësäure und möglichst alle Salzsäure zu verflüchtigen. Den öligen Rückstand reibt man nach dem Erkalten unter Zusatz von wenig kaltem Wasser, bis er fest geworden ist, und krystallisirt die körnige Masse aus Alkohol um.

Zur Darstellung des Phenylmethylthiopyrazolons nach der Methode von Stoermer und Johannsen verfährt man nach unseren Erfahrungen am besten in folgender Weise:

In eine Lösung von 20 g Phenylmethylpyrazolon in 200 g gewöhnlichem, über Natrium destillirtem Steinkohlentheerxylol, die in einem Paraffinbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt ist, bringt man allmählich und unter Umschütteln 10 g fein zerriebenes (destillirtes) Phosphorpentasulfid, das mit 40 g ausgeglühtem reinem Sand vermischt ist. Nach Verlauf einer Stunde giesst man die Xylollösung von dem im Kolben festhaftenden Rückstande ab und schüttelt sie nach dem Erkalten zweimal mit verdünnter Natronlauge aus, die alles Thiopyrazolon aufnimmt. Die alkalische Flüssigkeit wird zur völligen Entfernung allen Xylols nochmals mit Aether ausgeschüttelt und dann unter Abkühlung mit Salzsäure schwach übersättigt. Das anfangs flockig abgeschiedene, bald krystallinisch werdende Thiopyrazolon wird abfiltrirt, getrocknet und am besten zuerst in Chloroform gelöst. Von der filtrirten Lösung wird dann das Chloroform abgedunstet und der Rückstand aus nicht zu viel Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so 6 g reines Phenylmethylthiopyrazolon und noch einige Gramm aus dem im Kolben hinterbleibenden festen Rückstande, der das Thiopyrazolon wahrscheinlich als thiophosphorsaures Salz enthält, durch Behandeln mit Wasser oder Alkohol; doch ist diese Menge sehr wechselnd.

Die Analyse des Phenylmethylthiopyrazolons führte zu der Formel $C_{10}H_{10}N_2S$.

I. 0,1529 g gaben 0,3540 CO_2 und 0,0774 H_2O.
0,1690 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.
0,1858 g „ 0,2306 $BaSO_4$.

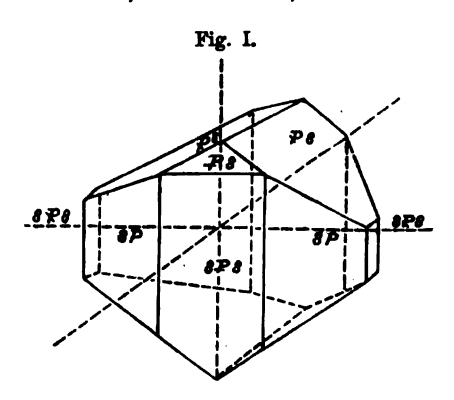
II. 0,1320 g „ 0,3072 CO_2 und 0,0668 H_2O.
0,1435 g „ 18,5 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.
0,1972 g „ 0,2462 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	63,15	63,11	63,40
H	5,26	5,62	5,60
N	14,73	14,63	14,92
S	16,84	17,00	17,08

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet farblose Krystalle, die zwar rhombischen Habitus besitzen aber entsprechend der mikroskopischen Untersuchung verschiedener Dünnschliffe dem monoklinen System angehören.

Fig. I zeigt das Aussehen der Krystalle mit dem vorderen (Ortho-)Pinakoïd ∞P∞, Prismen ∞P, Klinodoma P∞, Ortho-

Fig. I.



doma P∞ und seitlichem (Klino-)Pinakoïd ∞P∞. Eine Messung der Winkel war nicht auszuführen, da die Flächen zu matt waren. Das Thiopyrazolon schmilzt bei 109—110°, siedet unter 760 mm Druck bei 294°, zuletzt unter theilweiser Zersetzung und ist in Wasser sehr schwer, aber doch etwas, in Alkohol leicht, in Chloroform sehr leicht und in Aether schwer löslich. Erhitzt man die alkoholische Lösung längere Zeit, so scheint eine Veränderung des Thiopyrazolons einzutreten, da die letzte Mutterlauge immer eine dicke, ölige Masse bildet, aus der sich keine Krystalle mehr erhalten lassen. Es ist deshalb beim Umkrystallisiren des Thiopyrazolons zweckmässig, nicht zu viel Alkohol anzuwenden und nur kurze Zeit zu er-

hitzen. Auch in concentrirter Salzsäure löst sich das Thiopyrazolon leicht, schwerer in verdünnter Säure. Versetzt man die Lösung in concentrirter Säure mit Wasser, so tritt zwar eine Trübung ein, es wird aber das Thiopyrazolon nicht in merklicher Menge ausgefällt. Dasselbe ist ferner in wässrigen ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich und wird aus diesen Lösungen beim Neutralisiren unverändert wieder gefällt. Durch oxydirende Substanzen wird es sehr leicht in ein Disulfid übergeführt. Es entfärbt desshalb Jodlösung, Indigolösung, Kaliumpermanganat und bleicht in saurer Lösung Lackmuspapier. Durch eine eingestellte Jodlösung lässt es sich leicht titriren, wie folgende Zahlen ergeben.

I. 0,2117 g Thiopyrazolon wurden in wässrigem Natriumcarbonat gelöst, etwas saures Natriumcarbonat hinzugefügt und mit einer Jodlösung, die auf 1 ccm 0,01809 g Jod enthielt, unter Zusatz von Stärke als Indicator titrirt. Die Titration ist beendet, sobald beim Umrühren die Blaufärbung nicht momentan verschwindet. Allmählich verschwindet die Blaufärbung auch bei weiterem Zusatz von Jod, da dieses langsam auch auf das Wasserstoffatom in 4-Stellung einwirkt. Es wurden so verbraucht 8,1 ccm Jodlösung.

II. 0,1968 g der Thiopyrazolone verbrauchten in gleicher Weise titrirt 7,45 ccm der Jodlösung.

Da ein Mol. Thiopyrazolon ein Atom Jod verbraucht, entsprechen 1 ccm Jodlösung 0,02706 g Thiopyrazolon. Danach ergiebt sich:

	Angewandt	Gefunden	Differenz
I.	0,2117 g	0,2191	+ 0,0074
II.	0,1968 g	0,2015	+ 0,0047

Die Zahlen stimmen annähernd; gefunden ist durch Titration immer etwas zu viel Thiopyrazolon, da das Jod leicht weiter wirkt.

Gegen Reductionsmittel ist das Phenylmethylthiopyrazolon wie schon oben angegeben sehr widerstandsfähig. Destillirt man

es mit molekularem Silber oder erhitzt man es mit fein vertheiltem Kupfer unter Zusatz von Toluol auf 180°, so geht es in Phenylmethylpyrazolon über. Ebenso erhält man dasselbe, indem man gleiche Theile des Thiopyrazolons mit Sand mischt, einen halben Theil Phosphorpentasulfid hinzufügt und das Gemisch rasch mit grosser Flamme aus einem kleinen Kölbchen destillirt.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{10}N_2S,HCl$. Löst man das Thiopyrazolon in concentrirter Salzsäure, versetzt die Lösung mit etwas Alkohol und lässt das Ganze an der Luft verdunsten, so scheidet sich dies Salz in schön ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen aus, die auf Thon an der Luft getrocknet werden.

0,1820 g gaben 0,1126 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15,6	15,3

Das Salz verliert leicht Salzsäure und wird durch Wasser sogleich in seine Componenten gespalten. Es schmilzt bei 145° und ist auch in concentrirter Salzsäure löslich.

Platindoppelsalz. Versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber, etwas klebriger Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Da das Doppelsalz sich beim Verdunsten dieser Lösung harzig ausschied, wurde die Lösung mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen analysirt.

0,2650 g gaben 0,0402 Pt.

Danach hat das Salz die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}N_2S,HCl)_4PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	15,69	15,16

Das Doppelsalz bildet ein gelbes Pulver, das bei 115° erweicht und bei 175° schmilzt. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Silbersalz. Das normale Salz,

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad C.SAg, \\ \| \quad \| \\ CH_3C\text{—}CH \end{array}$$

fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz der berechneten Menge von Silbernitrat in alkoholischer Lösung zu einer ebensolchen Lösung des Thiopyrazolons. Es enthielt jedoch stets etwas zuviel Silber, da leicht daneben ein Doppelsalz mit Silbernitrat entsteht.

0,2230 g hinterliesen beim Glühen 0,0862 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36,30	38,65

Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit einem Ueberschuss einer wässrigen Lösung von Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach der Silber- und Wasserbestimmung die Zusammensetzung

$$C_{10}H_9AgN_2S + AgNO_3 + H_2O$$

besitzt. Das Wasser wurde von dem lufttrocknen Niederschlage erst bei 120° abgegeben.

0,3790 g gaben 0,1694 Ag.
0,2641 g verloren bei 120° 0,0088 H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
Ag	44,5	44,69
H_2O	3,71	3,33

Eine ammoniakalische Lösung des Thiopyrazolons gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, der nur 29,4 pC. Silber enthielt. Er entspricht nahezu der Formel

$$2C_{10}H_9AgN_2S + C_{10}H_{10}N_2S.$$

(Berechnet 27,6 Ag.)

Das Phenylmethylpyrazolon bildet bekanntlich ein Silbersalz, das der Formel $C_{10}H_9AgN_2O + C_{10}H_{10}N_2O$ entspricht.

Quecksilbersalz, $C_{10}H_9N_2S.Hg.S.N_2H_9C_{10}$. Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in Toluol mit gelbem Quecksilberoxyd, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt

heiss und lässt die Lösung verdunsten. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, das beim Reiben mit Ligroïn fest und krystallinisch wird. Das dann weiss aussehende Salz wird bei 57° durchsichtig, läuft aber erst gegen 70° zu einer Flüssigkeit zusammen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in kaltem, etwas in heissem Ligroïn.

0,2005 g gaben 0,0811 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	34,60	34,86

Quecksilberchloridsalz, $C_{10}H_9N_2S.HgCl$. Das Salz wird leicht erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit einer ebensolchen Lösung von Quecksilberchlorid erhitzt und dann mit Wasser versetzt. Das flockig ausgefallene Salz wird abfiltrirt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Toluol umkrystallisirt.

0,2170 g gaben 0,1195 HgS.
0,1438 g „ 0,0494 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Hg	47,11	47,46
Cl	8,36	8,48

Es bildet kleine, weisse Krystalle und schmilzt bei 196°.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazolon, $C_{10}H_9N_2S.CH_3$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit Jodmethyl, so tritt sogleich fühlbare Erwärmung ein, zum Zeichen, dass eine Umsetzung stattgefunden hat. Auf Zusatz von Aether scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt wurde[17]). Er

[17]) Herr Pander giebt an, in dieser Weise das Jodmethylat des Thiopyrins erhalten zu haben. Ich habe aber so stets das oben beschriebene jodwasserstoffsaure Phenylmethylthiomethylpyrazol erhalten. Bei hoher Temperatur kann sich natürlich auch das Thiopyrinjodmethylat bilden, da sich das Pseudothiopyrin unter diesen Umständen mit Jodmethyl verbindet. M.

hatte dann, nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator, den Schmelzp. 174—175° und erwies sich auch seinen sonstigen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als jodwasserstoffsaures Pseudothiopyrin [19]).

0,1874 g gaben 0,1310 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	38,25	37,78

Durch Wasser wird aus dem Salz sofort das flüssige Pseudothiopyrin abgeschieden, das mit Aether aufgenommen und durch seinen Siedep. 306—307° sowie durch Darstellung seines Jodmethylates (Schmelzp. 192°) identificirt wurde.

Ebenso geht auch das Thiopyrazolon durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Jodmethyl in das Thiomethylpyrazol oder Pseudothiopyrin über.

1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon, $C_{10}H_9N_2S.CO.C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Thiopyrin ist schon oben angegeben. Man erhält sie aus dem Thiopyrazolon, indem man eine alkalische Lösung desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid schüttelt und den anfangs öligen, bald erstarrenden Körper aus heissem Ligroïn umkrystallisirt.

Die Analysen des aus dem Thiopyrin dargestellten Körpers ergaben:

I. 0,1281 g gaben 0,3250 CO_2 und 0,0570 H_2O.
0,1320 g „ 11 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.
0,1939 g „ 0,1584 $BaSO_4$.
II. 0,1633 g „ 0,4150 CO_2 und 0,0746 H_2O.
0,1490 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.
0,2013 g „ 0,1632 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69,38	69,16	69,25
H	4,76	4,76	5,02
N	9,52	9,76	9,64
S	10,88	11,19	11,07

[19]) Michaelis, diese Annalen **331**, 201.

Das Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 93° und ist in Wasser und Natronlauge nicht, in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich. Am besten krystallisirt es aus heissem Ligroïn.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon,

```
        NC6H5
       /    \
      N      C.S.COC6H5.
      ‖      ‖
   CH3C------CBr
```

Versetzt man eine Eisessiglösung der Benzoylverbindung mit Brom, so verschwindet die Farbe desselben bald, indem das Bromatom in 4-Stellung eintritt. Nach Zusatz der berechneten Menge des Halogens überlässt man das Ganze einige Stunden sich selbst, giesst es dann in viel Wasser, filtrirt den flockigen Niederschlag ab und krystallisirt ihn nach sorgfältigem Auswaschen aus Alkohol um.

0,1800 g gaben 0,0898 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	21,44	21,22

Das Benzoyl-4-bromthiopyrazolon bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 116°. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht es in das unten beschriebene Bisphenylmethylthiopyrazolon über.

1-Phenyl-3-methyl-5-benzolsulfothiopyrazolon,

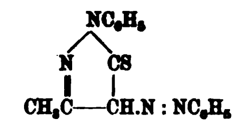
$C_{10}H_9N_2S.SO_2.C_6H_5$.

Die Verbindung wird durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Thiopyrazolons mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzolsulfochlorid erhalten und der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen. Sie bildet ein gelbes, nicht erstarrendes Oel.

0,1252 g gaben 0,1752 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	19,39	19,16

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazolon,



Versetzt man eine abgekühlte alkalische Lösung des Thiopyrazolons mit der entsprechenden Menge wässerigen Phenyldiazoniumchlorides, so färbt sich das Gemisch sofort roth und scheidet auf Zusatz von Säure ein rothes, bald erstarrendes Oel ab, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so prächtige rothe Nadeln, die bei 97° schmolzen und sich auch in allen anderen Eigenschaften mit dem von Michaelis und Leonhard[14]) durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol erhaltenen Körper identisch erwiesen.

0,0845 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 18° und 764,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	19,04	18,97

Das Thiopyrazolon verhält sich also gegen Diazoniumchlorid wie ein Pyrazolon.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und salpetrige Säure.

Um festzustellen, ob das Thiopyrazolon eine Nitrosoverbindung bildet, wurden folgende Versuche angestellt.

Eine alkalische Lösung des Thiopyrazolons wurde mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt und dann das Gemisch mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich sofort ein Niederschlag aus, der dort, wo sich grössere Mengen zusammenballten, eine deutlich grüne Farbe zeigte, während die feinen Theile fast weiss erschienen. Beim Ausschütteln mit Aether wurde eine gelbliche Lösung erhalten, die beim Verdunsten nur das nachfolgend beschriebene Disulfid hinterliess.

Wurde eine Lösung des Thiopyrazolons in Eisessig mit Natriumnitrit versetzt, so färbte sich die Lösung deutlich grün. Wenn man aber mit Wasser verdünnte und mit Aether aus-

schüttelt, wurde wiederum nur das Phenylmethylpyrazoldisulfid erhalten. Da sonach angenscheinlich eine Nitrosoverbindung ursprünglich gebildet war, diese sich aber leicht zersetzte, so stellten wir nachfolgenden Versuch an:

1 g des Thiopyrazolons wurde in etwa 6 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und 0,456 g einer 80-procentigen Natriumnitritlösung, in wenig Eiswasser gelöst, hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich augenblicklich tief dunkel und entwickelte nach kurzer Zeit unter Aufschäumen reichliche Mengen von Stickoxyd, indem sich die Flüssigkeit gleichzeitig heller färbte und einen röthlichen Ton annahm. Beim Verdünnen mit Eiswasser und Ausschütteln mit Aether wurde auch hier nur das Disulfid erhalten.

Die zuerst entstehende Nitrosoverbindung hatte sich danach auch in der Kälte sehr bald unter Bildung des Disulfids zersetzt:

```
        NC6H5               NC6H5           NC6H5
        /   \               /   \           /   \
  2   N     C.SH   =     N     C—S—S—C     N     + 2NO.
      ‖     ‖            ‖     ‖       ‖     ‖
   CH3C ——— C.NO       CH3C ——— CH     CH ——— C.CH3
```

Disulfid des Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons,
$C_{10}H_9N_2S\text{-}SN_2H_9C_{10}$.

Diese Verbindung entsteht wie schon oben angegeben sehr leicht aus dem Thiopyrazolon durch fast alle Oxydationsmittel. Man stellt es am besten dar, indem man eine alkalische Lösung des Thiopyrazolons in einen Scheidetrichter bringt, etwas mehr als die berechnete Menge Jod, in wässrigem Jodkalium gelöst, hinzufügt und das ölig abgeschiedene Disulfid mit Aether ausschüttelt. Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vacuumexsiccator neben Schwefelsäure verdunstet, wobei das Disulfid als gelbes, sehr dickes Oel hinterbleibt.

0,1442 g gaben 0,1820 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	16,98	17,26

Das Disulfid erstarrt beim Abkühlen oder Aufbewahren nicht und ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Es löst sich auch noch in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung sogleich wieder ausgeschieden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelblichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag.

Destillirt man das Disulfid im luftverdünnten Raume, so geht es in die unten beschriebene Bisverbindung über.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Thiopyrazolone mit der doppelten Menge alkoholischer Jodlösung, als zur Bildung des Disulfides nöthig ist, so verschwindet allmählich bei längerem Stehen ebenfalls die Farbe des Jods, indem sich bei kühlem Wetter ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der ein Monojodderivat des Disulfides

```
       NC6H5            NC6H5
      /    \           /    \
     N      C—S—S—C      N
     ‖      ‖       ‖      ‖
  CH3C ——— CJ       JC ——— C.CH3
```

darstellte. Noch leichter bildet sich die entsprechende Bromverbindung.

1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfosäure,

```
        NC6H5
       /    \
      N      C.SO2OH.
      ‖      ‖
   CH3C ——— CH
```

Die Oxydation des Thiopyrazolons zu der 5-Sulfosäure wird am besten in stark verdünnter alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt, wobei intermediär die vorhergehende Verbindung entsteht.

Zur Ausführung der Reaction löst man zweckmässig je 5 g des Thiopyrazolons in wenig Natronlauge, verdünnt die Lösung mit Wasser auf 500 ccm und setzt unter Umschütteln so lange 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis sich der zuerst gebildete weisse Niederschlag wieder gelöst hat und

die Flüssigkeit auch auf weiteren Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd klar bleibt. Man dampft dann bis zur Zersetzung des überschüssigen Superoxydes ein, übersättigt mit Salzsäure und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die so erhaltene Lösung verdampft. Den Rückstand löst man in Wasser, kocht die meist trübe Lösung mit etwas reiner Thierkohle und verdampft das Filtrat, wobei die Säure als ein sprödes Glas zurückbleibt. Dieses wird in wenig absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung in den Vacuumexsiccator gebracht. Die Säure scheidet sich dann in ziemlich derben Krystallen aus, die man mit Aether wäscht und auf Thon trocknet.

0,1668 g gaben 0,1622 $BaSO_4$.
0,1511 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	13,44	13,30
N	11,76	11,62

Die 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfonsäure bildet weisse, harte Krystalle und ist in Wasser und Alkohol mit stark saurer Reaction leicht löslich, unlöslich in Aether. Sie schmilzt ganz rein bei 235°, doch wird der Schmelzpunkt durch geringe Beimengungen sehr leicht heruntergedrückt.

Der Sulfosäurerest ist ziemlich fest gebunden; erhitzt man die Säure am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure oder dampft sie mit dieser ab, so wird sie nicht verändert. Erhitzt man sie dagegen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre auf 150°, so wird sie in Schwefelsäure und Phenylmethylpyrazol gespalten:

$$C_{10}H_9N_2SO_2OH + H_2O = C_{10}H_{10}N_2 + H_2SO_4.$$

Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure mit Bromwasser, so verschwindet die Farbe des Broms sofort, ohne dass eine Abspaltung von Schwefelsäure stattfindet. Beim Verdampfen hinterbleibt eine gut krystallisirende Phenylmethylbrompyrazol-5-sulfosäure, die bei 225° schmilzt und durch

weitere Einwirkung von Brom in Schwefelsäure und Brompyrazol gespalten wird.

Die Phenylmethylpyrazol-5-sulfosäure ist mit dem 1-p-Sulfophenyl-3-methylpyrazol isomer,

$$\begin{array}{c} NC_6H_4.SO_3H \\ N \quad CH \\ \| \quad \| \\ CH_3C—CH \end{array}$$

welches von Claisen und Roosen[18]) durch Erwärmen einer Lösung des Natriumsalzes des Acetessigsäurealdehydes mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure erhalten wurde.

Natriumsalz, $C_{10}H_9N_2SO_3Na$. Man neutralisirt eine Lösung der Säure mit Natriumcarbonat, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Aus der Lösung krystallisirt das Salz allmählich in derben Prismen.

0,1057 g gaben 0,0293 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Na	8,84	8,98

Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Baryumsalz, $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Das Salz wird durch Zusatz von aufgeschlämmtem Baryumcarbonat zu einer heissen wässrigen Lösung der Sulfosäure und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es lässt sich sowohl aus Alkohol wie aus Wasser umkrystallisiren und enthält im letzteren Falle ein Mol. H_2O.

0,2422 g verloren, bei 110° getrocknet, 0,0073 H_2O.
0,3505 g gaben 0,1310 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2,85	3,01
Ba	21,83	21,99

[18]) Diese Annalen **278**, 301.

Sulfochlorid,

```
        NC6H5
       /    \
      N      C.SO2Cl.
      ‖      ‖
   CH3C——————CH
```

Die Verbindung wird erhalten, indem man molekulare Mengen der ganz trocknen Säure und Phosphorpentachlorid vorsichtig in einem Kölbchen über der directen Flamme erwärmt und die erhaltene dunkle Flüssigkeit nach dem Erkalten in wenig Eiswasser giesst, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Man zieht das unveränderte Sulfochlorid sogleich mit Aether aus, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und lässt das Filtrat im Vacuumexsiccator verdampfen. Das Sulfochlorid bleibt dann völlig rein in Krystallen zurück.

0,1331 g gaben 0,0735 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,84	13,67

Das Sulfochlorid bildet weisse, feine Nadeln, schmilzt bei 101° und ist leicht in Aether und Chloroform löslich. Von Wasser wird es erst beim Erhitzen zersetzt, indem sich die Säure zurückbildet.

Sulfamid, $C_{10}H_9N_2.SO_2.NH_2$.

Reibt man das beschriebene Sulfochlorid mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, oder schüttelt man es mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so wird das Chlor durch NH_2 ersetzt. Die in Wasser nicht lösliche Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,0827 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 14° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17,72	17,95

Das Sulfamid bildet kleine Prismen, schmilzt bei 243° und ist in Natronlauge löslich.

Anilid, $C_{10}H_9N_2SO_2.NHC_6H_5$.

Man erwärmt das Sulfochlorid mit etwas mehr als zwei Molgew. Anilin kurze Zeit auf freier Flamme und giesst das erhaltene braune Oel in kaltes Wasser, wobei es erstarrt. Dann wird der Ueberschuss von Anilin durch Digeriren mit wenig Essigsäure weggenommen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1150 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13,41	13,51

Das Anilid krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 127° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-thiopyrazolon,

```
        NC6H5
       /     \
      N       CS
      ‖       |
   CH3C ——— C═CHC6H5
```

Benzaldehyd reagirt mit dem Phenylmethylthiopyrazolon beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser, doch erhält man leicht nur harzige oder schwer krystallisirbare Producte, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen innehält. Man verfährt am besten in folgender Weise.

Das Thiopyrazolon wird mit dem vierfachen Gewicht an Benzaldehyd im Reagensglase oder Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade sechs Stunden lang erhitzt und dann noch einige Minuten auf der directen Flamme bis zum Sieden des Benzaldehydes. Von der dicklichen Flüssigkeit wird dann im Wasserdampfstrome der überschüssige Benzaldehyd *völlig* abgetrieben und die zurückbleibende harte Masse aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

0,1604 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 9° und 764 mm Druck.
0,1742 g „ 0,1415 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	10,07	10,10
S	11,51	11,07

Das Benzylidenthiopyrazolon bildet weisse, feine Nadeln und schmilzt bei 183—184°. Es ist schwer löslich in Aether, mässig leicht in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Erhitzt man Benzaldehyd mit dem Thiopyrazolon direct längere Zeit zum Sieden, so erhält man eine zwar feste, aber nicht krystallinische Substanz von derselben Zusammensetzung, die unscharf bei 191° schmilzt. In allen Fällen wird die Krystallisationsfähigkeit der Benzaldehydverbindung auch schon durch Spuren anhängenden Benzaldehydes sehr vermindert.

In der Mutterlauge der normalen Benzylidenverbindung ist noch, wie es scheint, eine zweite, niedriger schmelzende Verbindung von geringerem Schwefelgehalt befindlich, die wir aber nicht isolirt haben, da sie sich in zu kleiner Menge bildet.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon,

```
        NC6H5
       /    \
      N      CS
      ‖      |
  CH3C ———— C : C(CH3)2
```

Zum Studium der Einwirkung von Aceton auf das Phenylmethylthiopyrazolon wurden 6 g des letzteren mit etwa 30 g reinem Aceton (aus Bisulfit) 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt, der eine gelbliche Flüssigkeit darstellte, aus der sich einige Krystalle am Boden des Rohres ausgeschieden hatten und stark nach Schwefelwasserstoff roch, wurde verdampft und der Rückstand mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so, ausser einer harzigen in den letzten Mutterlaugen befindlichen Substanz, zwei Körper erhalten, von denen der eine, in Alkohol schwer löslich, zuerst auskrystallisirte und Nadeln bildete, während darauf der zweite leichter lösliche in dicken, kurzen Prismen krystallisirte.

Der schwer lösliche Körper erwies sich als die normale Isopropylenverbindung von oben angegebener Zusammensetzung.

0,1277 g gaben 0,3161 CO_2 und 0,0669 H_2O.
0,1486 g „ 16 ccm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.
0,1898 g „ 0,1932 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	67,84	67,53
H	6,08	5,86
S	13,91	13,19
N	12,17	12,40

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon bildet farblose, glänzende, lange Nadeln, schmilzt bei 204° und ist schwer löslich in Alkohol und in Aether, leichter in Chloroform, nicht in Alkali. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Kaliumpermanganatlösung, so wird dieselbe sogleich reducirt. Bei näherer Untersuchung gelang es, so einen farblosen, krystallisirten Körper zu erhalten, der bei 150° schmolz, dessen Menge aber zu gering war, um ihn näher zu erforschen.

Der zweite oben erwähnte, in Alkohol leichter lösliche Körper entsprach der Analyse nach der Formel $C_{23}H_{22}N_4S$.

0,2555 g gaben 0,6676 CO_2 und 0,1320 H_2O.
0,1554 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 14° und 769,5 mm Druck.
0,2201 g „ 0,1278 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	71,50	71,23
H	5,70	5,73
S	8,34	8,51
N	14,46	14,61

Danach ist die Verbindung durch Condensation von zwei Mol. des Thiopyrazolons mit einem Mol. Aceton entstanden unter Austritt von einem Mol. H_2O und einem Mol. H_2S.

$$2C_{10}H_{10}N_2S + C_3H_6O = C_{23}H_{24}N_4S_2 + H_2O$$
$$C_{23}H_{24}N_4S_2 = C_{23}H_{22}N_4S + H_2S.$$

Sie entspricht, wie in der Einleitung ausgeführt, der Formel

```
        NC6H5          NC6H5
       /     \    S   /     \
      N       C/    \C       N
      ‖       ‖      ‖       ‖
  CH3C ------ C\    /C ------ C.CH3
                 C
               (CH3)2
```

Diese Verbindung bildet derbe Krystalle, schmilzt bei 176°

und ist in Alkohol und Aether erheblich leichter löslich als die vorhergehende.

Versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in Aceton mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich wie es scheint ein drittes Condensationsproduct, indem das Aceton mit dem SH des Thiopyrazolons reagirt. Wir haben den so entstehenden Körper noch nicht näher studirt.

1-Phenyl-3-methyl-4-phenylisopropylen-5-thiopyrazolon,

	NC_6H_5	
N		CS
‖		|
CH_3C —		$C : C<^{CH_3}_{C_6H_5}$

Ebenso leicht wie mit Aceton condensirt sich das Phenylmethylpyrazolon mit Acetophenon, indem man die Componenten im Einschmelzrohre im Wasserbade 12 Stunden lang erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt, der auch hier nach Schwefelwasserstoff roch, wurde mit Wasserdampf erhitzt, um das überschüssige Acetophenon zu entfernen, und der anfangs ölige, bald fest werdende Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es konnte hier nur ein Körper isolirt werden, der die Zusammensetzung des normalen Condensationsproductes $C_{18}H_{16}N_2S$ besass.

0,1997 g gaben 0,5381 CO_2 und 0,0949 H_2O.
0,1412 g „ 12 ccm Stickgas bei 23° und 764,5 mm Druck.
0,1746 g „ 0,1425 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,48
H	5,47	5,34
N	9,58	9,63
S	10,95	11,11

Die Verbindung bildet farblose oder schwach gelb gefärbte glänzende Nadeln, schmilzt bei 135—136° und ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Eine zweite Verbindung mit geringerem Schwefelgehalt liess sich nicht isoliren.

Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

```
       NC6H5       NC6H5
      /    \      /    \
     N    C.S—S.C    N
     ‖     |      |     ‖
  CH3C——C————C——C.CH3
```

Diese Verbindung wird durch Erhitzen des Phenylmethyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolons mit Alkali oder concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure erhalten, indem man die genannte Verbindung mit der Säure im Einschmelzrohre auf 150° erhitzt. Man giesst die wässrige Säure mit der ausgeschiedenen Benzoësäure von dem am Boden des Rohres befindlichen Körper ab, der entweder fest ist oder ein dickes, bald erstarrendes Oel bildet. Dieser Körper, der die Bisverbindung darstellt, wird entweder aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt oder in wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, indem man das Disulfid im luftverdünnten Raume destillirt und das bald erstarrende Destillat wie oben angegeben behandelt.

Die Analysen führten zu der oben angegebenen Formel.

I. 0,1680 g gaben 0,3928 CO_2 und 0,0662 H_2O.
II. 0,1491 g „ 19 ccm Stickgas bei 24° und 766 mm Druck.
0,1196 g „ 0,1484 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	63,82	63,75	63,59
H	4,25	4,34	4,58
N	14,89	14,91	—
S	17,02	16,97	17,14

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergab eine 1,6-procentige Lösung in Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,24°.

	Berechnet	Gefunden
Molgew.	376	353

Das Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet weisse, verfilzte Nädelchen und schmilzt bei 198°. Es ist schwer lös-

lich in Alkohol und in Aether, leicht in Chloroform und wird aus dieser Lösung durch Alkohol in Nadeln ausgefällt. Es ist sowohl gegen Oxydations- wie gegen Reductionsmittel sehr widerstandsfähig. Erhitzt man dasselbe mit Jodmethyl unter Zusatz von Alkohol 15 Stunden im Wasserbade, so lagert sich ein Mol. Jodmethyl an. Der ausgeschiedene schuppenförmige Körper wird abfiltrirt, mit alkalischem Wasser zur Entfernung von etwas ausgeschiedenem Jod abgewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt

0,1465 g gaben 0,0650 AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4S_2,CH_3J$	Gefunden
J	24,51	23,96

Das Jodmethylat bildet kleine, weisse, leicht gelblich werdende Nädelchen, die sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslich sind. Es schmilzt unter Abgabe von Jodmethyl bei 198°.

Man könnte dem Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrin auch die Constitutionsformel

```
          NC6H5       NC6H5
          /   \       /   \
         N     CS   CS     N
         ‖     |     |     ‖
    CH3C ——— C ═════ C ——— C
```

geben, welche der des Pyrazolblaus entsprechen würde. Bei der Leichtigkeit der Bildung des Disulfides, also der grossen Affinität der Schwefelatome zueinander und der völligen Farblosigkeit der Verbindung halten wir aber die oben angegebene Formel für wahrscheinlicher.

2. Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Erich Lehmann*[20]).

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon,

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad\quad CS \\ \| \quad\quad | \\ CH_3C\text{---}CH.COC_6H_5 \end{array}$$

Dieses Thiopyrazolon wurde durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf das von Michaelis und Bender[12]) dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol erhalten. Wie die genannten Chemiker gezeigt, ist in diesem 5-Chlorpyrazol das Chloratom lange nicht so fest gebunden wie in den meisten andern 5-Chlorpyrazolen, so dass es sich leicht gegen $—NH_2$, $—NHC_6H_5$ oder —OH austauschen lässt. Dem entsprechend reagirt es auch leicht mit alkoholischem Natrium- oder Kaliumsulfhydrat:

$$\begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad\quad CCl \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3C\text{---}C.COC_6H_5 \end{array} + NaSH =$$

$$NaCl + \begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad\quad C.SH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3C\text{---}C.COC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} NC_6H_5 \\ N \quad\quad CS \\ \| \quad\quad | \\ CH_3C\text{---}CH.COC_6H_5 \end{array}$$

Das Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol wurde nach den Angaben von Michaelis und Bender[12]) durch fünfstündiges Erhitzen des von Nef[21]) beschriebenen Phenylmethyl-4-benzoylpyrazolons mit Phosphoroxychlorid auf 125° erhalten. Es scheidet sich nach dem Eingiessen des Rohrinhaltes in Wasser und Neutralisiren mit Soda fest aus und kann durch Abfiltriren,

---

[20]) Inaug.-Dissert. Rostock 1907.

[21]) Diese Annalen 266, 127.

Abwaschen mit wenig kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether leicht in reinem Zustande erhalten werden.

Zur Darstellung des 4-Benzoylthiopyrazolons erhitzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in Alkohol mit dem $2^1/_2$-fachen der theoretischen Menge Natriumsulfhydrat, das man am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 20-procentige alkoholische Natronhydratlösung bis zur Sättigung gewinnt. Nach vollendeter Reaction filtrirt man vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, versetzt den Rückstand mit Wasser und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Es fällt dann das Thiopyrazolon als gelber Niederschlag aus, der zur Trennung meist nebenbei gebildeten Disulfides in verdünnter Natronlauge gelöst wird, wobei das Disulfid zurückbleibt. Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Wendet man bei der Darstellung käufliches Natrium- oder Kaliumsulfhydrat an, so ist die Menge des gebildeten Disulfides meist recht beträchtlich, da diese Präparate stets Polysulfide enthalten. Wurde das Benzoyl-5-chlorpyrazol mit dem alkoholischen Natriumsulfhydrat einige Stunden im Einschmelzrohre auf 150° erhitzt, so entstand eine dritte Verbindung, die bei 174° schmolz und 16 pC. Schwefel enthielt. Dieselbe ist noch nicht näher untersucht.

Die Analyse des 4-Benzoylthiopyrazolons ergab:

I. 0,1950 g gaben 0,4920 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,0979 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 12° und 740 mm Druck.
0,1360 g „ 0,1078 $BaSO_4$.
II. 0,1494 g „ 0,3802 CO_2 und 0,0701 H_2O.
0,2240 g „ 0,1786 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69,39	68,83	69,3
H	4,72	4,90	5,8
N	9,54	9,79	—
S	10,89	10,83	10,95

Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich, so dass sie bei Analyse II mit viel feinpulverigem Kupferoxyd gemischt wurde. In Folge dessen wurde der Wasserstoffgehalt wegen der hygroskopischen Eigenschaften des feinpulverigen Oxydes zu hoch gefunden.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon bildet intensiv dunkelgelbe, röthlich schimmernde Nadeln, schmilzt bei 112° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Natronlauge, unlöslich in Wasser. Es löst sich auch in concentrirter Salzsäure, indem eine farblose Lösung entsteht, die beim Erkalten farblose Nadeln des salzsauren Salzes ausscheidet, das sehr leicht wieder Salzsäure abgiebt.

Das 4-Benzoylthiopyrazolon reagirt, so weit bis jetzt untersucht, immer in der Thiophenolform. Versetzt man eine alkalische Lösung desselben mit Wasserstoffsuperoxyd, so scheidet sich zuerst ein fester Körper aus, der durch weiteren Zusatz verschwindet, indem klare Lösung entsteht. Wird diese unter Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so erhält man einen stark sauer reagirenden Körper, der aber beim Verdampfen der Lösung harzartig eintrocknete und nicht krystallinisch zu erhalten war. Nach Analogie des Verhaltens der übrigen Thiopyrazolone besteht er ohne Zweifel aus der 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-sulfonsäure,

```
         NC6H5
        /    \
       N      C.SO2OH
       ‖      |
  CH3C——————C.COC6H5
```

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure allmählich in Schwefelsäure und einen festen, krystallisirenden Körper von basischen Eigenschaften gespalten, der nach der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung die Pyrazolonreaction sehr schön gab. Er besteht daher voraussichtlich aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol. Einmal wurde bei einem Oxydationsversuche des Benzoylthiopyrazolons

dieser Körper in grösserer Menge erhalten. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 84°.

Das *Quecksilbersalz*, $[C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S]_2Hg$, wird leicht durch Zusatz von Quecksilberoxyd zu der heissen Toluollösung des Benzoylthiopyrazolons und Verdunsten des Filtrates erhalten. Es schmilzt bei 201°.

0,2321 g gaben 0,0686 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	25,45	25,48

Das *Quecksilberchloridsalz*, $C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S.HgCl$, scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu einer ebensolchen heissen Lösung des Benzoylthiopyrazolons beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

0,1794 g gaben 0,0626 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	6,91	6,52

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 223° und ist in Wasser und in Aether nicht, in heissem Alkohol mässig leicht löslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolondisulfid,

$$C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S—SN_2(COC_6H_5)H_8C_{10}.$$

Während die Disulfide des Phenyl- und p-Tolyl-3-methylthiopyrazolons flüssig bezw. harzigfest sind, ist dieses Disulfid durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es wird in derselben Weise wie die genannten Disulfide durch Behandeln des Benzoylthiopyrazolons in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Jod in wässriger Jodkaliumlösung erhalten, aber nicht ausgeäthert, sondern durch Abfiltriren des ausgeschiedenen Niederschlages und Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol isolirt. Ebenso kann man es durch Oxydation des Benzoylthiopyrazolons mit der berechneten Menge

Kaliumpermanganat in Eisessiglösung darstellen. Der ausgeschiedene Niederschlag, der neben Braunstein das Disulfid enthält, wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, das Filtrat verdunstet und das erhaltene Disulfid durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch bildet es sich leicht direct, wenn man eine alkoholische Lösung von Natriumdisulfid mit dem Benzoyl-5-chlorpyrazol erhitzt, entsteht daher meistens, wie schon oben angeführt, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylmethylbenzoylthiopyrazolons und zwar mitunter in erheblicher Menge.

0,1779 g gaben 0,4528 CO_2 und 0,0676 H_2O.
0,1684 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 25° und 761 mm Druck.
0,1464 g „ 0,1128 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	69,57	69,41
H	4,46	4,22
S	10,93	10,51
N	9,57	9,68

Das Disulfid krystallisirt beim langsamen Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schön ausgebildeten, gelben Tafeln, schmilzt bei 156° und ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und in Benzol sowie Chloroform. In Natronlauge ist es nicht löslich, löslich jedoch in concentrirter Salzsäure. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser wieder ausgefällt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiomethylpyrazol,

(4-Benzoylpseudothiopyrin),

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & C.SCH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & C.COC_6H_5 \end{array}$$

Der Ester wird leicht durch Schütteln einer warmen alkalischen Lösung des 4-Benzoylthiopyrazolons mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl erhalten. Es scheidet

sich bald ein Oel ab, das nach kurzer Zeit erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

0,1391 g gaben 0,1069 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	10,42	10,49

Das Thiomethylpyrazol bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 78° und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich.

Versetzt man die Eisessiglösung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat[22]), so bildet sich unter Abscheidung von Bräunstein leicht das entsprechende *Sulfon*,

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & CSO_2CH_3, \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & C.COC_6H_5 \end{array}$$

das aus Alkohol in farblosen Tafeln krystallisirt und bei 167° schmilzt.

0,1408 g gaben 0,0957 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	9,42	9,33

Dieselbe Verbindung wurde von W. Preuner[23]) durch Oxydation des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzylmethylsulfons vermittelst Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Eisessiglösung erhalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthioäthylpyrazol,

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ N & & CSC_2H_5 \\ \| & & \| \\ CH_3C & — & C.COC_6H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung wird in ganz entsprechender Weise wie die vorhergehende unter Anwendung von Jodäthyl erhalten oder

[22]) Vergl. diese Annalen **331**, 228.

[23]) Ueber das 4-Benzyl-thiopyrin, -anilo- und -iminopyrin. Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

einfacher direct aus dem 4-Benzoyl-5-chlorpyrazol durch Einwirkung desselben auf Mercaptan in alkalisch-alkoholischer Lösung:

$$\begin{array}{c}NC_6H_5\\ N \quad CCl\\ \| \quad \|\\ CH_3C—C.COC_6H_5\end{array} + C_2H_5SH + NaOC_2H_5 =$$

$$\begin{array}{c}NC_6H_5\\ N \quad CSC_2H_5\\ \| \quad \|\\ CH_3C—C.COC_6H_5\end{array} + NaCl + C_2H_5OH.$$

Zur Ausführung der Reaction wurde metallisches Natrium in Alkohol gelöst und die entsprechende Menge Mercaptan und Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol hinzugefügt. Beim Erwärmen am Rückflusskühler schied sich bald Chlornatrium aus und das Filtrat ergab beim Verdunsten das 4-Benzoylthioäthylpyrazol, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

0,1440 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.
0,1027 g „ 0,0734 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	8,7	9,0
S	9,9	9,6

Der Thiopyrazolonäthylester bildet farblose Tafeln und schmilzt bei 98°. Auch hier lässt sich durch Oxydation in Eisessiglösung das entsprechende Sulfon $C_{18}H_{18}N_2O.SO_2$ erhalten, das in farblosen, schönen Nadeln krystallisirt und bei 122° schmilzt.

0,1787 g gaben 0,1162 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	9,36	8,89

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiophenylpyrazol,

$$C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S.C_6H_5$$

Der Thiopyrazolonphenylester lässt sich nicht direct aus dem Benzoylthiopyrazolon erhalten. Man gewinnt ihn aber leicht durch Einwirkung von Thiophenol auf das Benzoylchlorpyrazol.

Zur Darstellung wurden 0,2 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst, 2 g Thiophenol und 6 g 4-Benzoyl-5-chlorpyrazol hinzugefügt und das Ganze vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich dabei Chlornatrium in reichlicher Menge ab und das Filtrat hinterlässt den Ester in farblosen Krystallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

0,1640 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.
0,1100 g „ 0,0714 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	11,40	11,35
S	9,03	8,90

Der Ester krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 104°. Der Schwefel ist in demselben so fest gebunden, dass man 36 Stunden mit reiner Salpetersäure auf 300° erhitzen muss, um ihn quantitativ in Schwefelsäure überzuführen.

Das entsprechende Sulfon, $C_{22}H_{18}N_2O.SO_2$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 125°.

0,1678 g gaben 0,0967 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	7,96	7,82

Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin wird das Sulfon wieder zu dem Thioester reducirt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzylthiopyrazol,

$C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S.CH_2C_6H_5$.

Diesen Ester kann man wiederum durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Benzoylthiopyrazolons mit dem entsprechenden Chlorid, hier also dem Benzylchlorid, erhalten. Er bildet feine Nadeln und schmilzt bei 116°.

0,1184 g gaben 0,0731 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	8,36	8,44

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzoylthiopyrazolon,
$C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S.COC_6H_5$.

Man erhält diese, dem von Nef[21]) dargestellten Phenylmethyldibenzoylpyrazolon entsprechende Thioverbindung leicht durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Thiopyrazolons mit einem geringen Ueberschusse von Benzoylchlorid. Die anfangs ölige, bald erstarrende Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2693 g gaben 0,1658 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	8,06	8,42

Das Dibenzoylthiopyrazolon bildet feine, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 107°. Auch hier schmilzt also die Thioverbindung erheblich niedriger als das entsprechende Sauerstoffderivat, indem der Schmelzpunkt des 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibenzoylpyrazolons bei 157° liegt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thioglycolsäurepyrazolon,
$C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S.CH_2COOH$.

Dieser Körper wird durch Erhitzen einer wässrigen oder alkoholischen, stark alkalischen Lösung des 4-Benzoylthiopyrazolons mit der berechneten Menge Monochloressigsäure erhalten. Der auf Zusatz von Salzsäure ölig ausgeschiedene Körper erstarrt bald beim Abkühlen und Verreiben mit Aether und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1412 g gaben 0,0960 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	9,42	9,2

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 124° und ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Als Säure löst sie sich leicht in wässrigem Alkali.

---

3. Ueber das 1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Erich Dulk*[7]).

1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

$$C_{11}H_{12}N_2S = \begin{array}{c} NC_6H_4CH_3 \\ N \quad CS \\ \| \quad\quad | \\ CH_3C - - CH_2 \end{array}$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung aus dem p-Tolylthiopyrin (Schmelzp. 212°), das in ähnlicher Weise wie das Thiopyrin unter Anwendung des von Michaelis und Sudendorf[24]) beschriebenen p-Tolylantipyrinchlorides erhalten und in einer späteren Abhandlung näher beschrieben wird, wurden gleiche Molekulargewichte dieses Thiopyrins und Benzoylchlorid, wie unten bei dem Phenylmethylthiopyrazolon angegeben, destillirt. Nach Abspaltung des Chlormethyls ging das p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylpyrazol bei 190—200° unter 15 mm Druck neben p-Tolylpseudothiopyrin als rothbraunes Oel über, das bald erstarrte und wie bei der Phenylverbindung angegeben durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt wurde.

Aus dieser Benzoylverbindung liess sich das p-Tolylthiopyrazolon durch Erhitzen mit Salzsäure nicht isoliren, da es hierbei dem grössten Theil nach verharzte, doch führte die Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung leicht zum Ziele. Man versetzt hierzu die in Alkohol gelöste Benzoylverbindung mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali, so dass das Gemisch stark alkalisch reagirt, und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange, bis eine Probe in Wasser gegossen keine milchige Trübung mehr giebt. Die ganze Flüssigkeit wird dann in das fünf- bis zehnfache Volumen Wasser

---

[24]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2615.

gegossen und stark mit Salzsäure angesäuert. Das Thiopyrazolon scheidet sich nach 12-stündigem Stehen in schönen Krystallen aus, die aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Etwaige ölige Beimischungen lassen sich vor dem Umkrystallisiren leicht durch Waschen mit Petroläther entfernen.

Nach der Methode von Stoermer und Johannssen[8]) liess sich das 1-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon ganz ebenso, wie bei der Phenylverbindung angegeben, unter Anwendung von Tolylmethylpyrazolon[25]) mit etwa derselben Ausbeute erhalten.

Die Analysen ergaben:

0,1090 g gaben 0,2583 CO_2 und 0,0584 H_2O.
0,1502 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.
0,0813 g „ 0,0928 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	64,69	64,63
H	5,88	5,99
N	13,73	13,66
S	15,68	15,67

Das 1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet grosse, schön ausgebildete Krystalle, die, wie die optische Untersuchung ergab, dem rhombischen System angehören. Figur II giebt eine

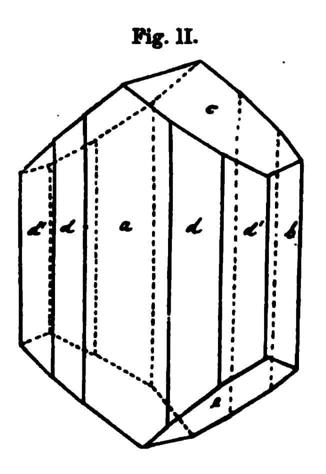
---

[25]) Zur Darstellung des p-Tolylmethylpyrazolons findet sich in der Literatur (Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 550, Hippmeier, Dissert. Jena Seite 13) nur die kurze Angabe, dass man p-Tolylhydrazin und Acetessigester auf 140° erhitzt. Man erhält aber so auch immer in Alkali unlösliche, unerwünschte Nebenproducte. Zweckmässig verfährt man mit nahezu quantitativer Ausbeute in folgender Weise: Die berechnete Menge des p-Tolylhydrazins und Acetessigesters werden mit einander gemischt, wobei lebhafte Wärmeentwickelung eintritt, und das Ganze sich selbst überlassen, bis es zu einer festen Masse, die aus dem Hydrazon besteht, erstarrt ist. Diese wird nun in Natronlauge unter Erwärmen gelöst und das klare Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Das dann ausgefällte Pyrazolon wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Skizze der untersuchten Krystalle (a = ∞P$\bar{\infty}$, b = ∞P$\breve{\infty}$, c = nP$\breve{\infty}$, d = ∞P$\bar{m}$, d' = ∞P$\bar{n}$, e = mP$\breve{\infty}$). Das Thiopyrazolon schmilzt bei 135° und ist in Chloroform leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Aether schwer löslich und in Wasser unlöslich. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie die Phenylverbindung.

Ebenso wird das Tolylmethylthiopyrazolon durch salpetrige Säure wie die Phenylverbindung unter vorheriger Grünfärbung

Fig. II.



der essigsauren Lösung in Disulfid, durch Phenyldiazoniumchlorid in das von Michaelis und Wahle[26]) untersuchte Tolylmethylthiopyrazolonazobenzol übergeführt.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{12}N_2S,HCl$. Lässt man eine Lösung des Thiopyrazolons in warmer concentrirter Salzsäure erkalten, so scheidet sich das Salz sofort in reichlicher Menge krystallinisch aus. In klaren, durchsichtigen, schön ausgebildeten, farblosen Tafeln wird es erhalten, wenn man eine Lösung des Thiopyrazolons in alkoholischer Salzsäure langsam verdunsten lässt.

0,2293 g gaben 0,1348 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14,71	14,52

---

[26]) Diese Annalen **238**, 210.

Das Salz schmilzt bei 188° und wird von Wasser in seine Componenten zerlegt.

Quecksilbersalz, $(C_{11}H_{11}N_2S)_2Hg$, krystallisirt aus Toluol in weissen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 142°.

0,1566 g gaben 0,0601 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	33,06	33,08

Das *Quecksilberchloridsalz*, $C_{11}H_{11}N_2S.HgCl$, bildet, wie die Phenylverbindung erhalten, weisse Prismen und schmilzt bei 208°.

0,0815 g gaben 0,0432 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	45,66	45,68

1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2S.CH_3$.

Jodmethyl wirkt auf das Tolylmethylthiopyrazolon in alkoholischer Lösung ebenso energisch ein wie auf die Phenylverbindung. Aether fällt aus der Lösung sofort ein weisses Salz, das sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether als reines jodwasserstoffsaures p-Tolylmethylthiomethylpyrazol erwies.

0,3084 g gaben 0,2111 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	36,7	36,9

Das Salz schmilzt bei 175° und wird von Wasser sogleich in das flüssige Tolylmethylthiomethylpyrazol, das von L. Kaute durch Destillation des p-Tolylthiopyrins schon früher erhalten wurde, und Jodwasserstoffsäure zerlegt.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon, $C_{11}H_{11}N_2S.COC_6H_5$.

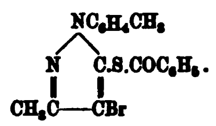
Diese wie oben angegeben dargestellte Verbindung krystallisirt aus Ligroïn oder aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 114°. Aus dem Thiopyrazolon lässt sie sich leicht durch Schütteln einer alkalischen Lösung desselben mit der

berechneten Menge Benzoylchlorid erhalten. Die anfangs ölige Verbindung erstarrt schon nach wenigen Minuten.

0,1638 g gaben 0,4201 CO_2 und 0,0781 H_2O.
0,2196 g „ 17,25 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.
0,1694 g „ 0,1292 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	70,13	69,95
H	5,19	5,30
S	10,39	10,48
N	9,09	9,15

1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon,



Ebenso leicht wie das Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon lässt sich auch die entsprechende Tolylverbindung in Eisessiglösung bromiren. Die durch Wasser harzig ausgeschiedene Verbindung wird nach dem Waschen mit Wasser durch Erwärmen mit wenig Alkohol ein schweres, krystallinisches Pulver und wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,1064 g gaben 0,0518 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	20,67	20,72

Die Verbindung bildet glänzende, durchsichtige Prismen und schmilzt bei 104°.

Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre, so wird aus derselben wie bei der Phenylverbindung Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure abgespalten; man erhält aber nur ein öliges Product, das noch Spuren von Brom enthielt und sich zur Analyse nicht eignete. Durch Verseifung mit Alkali scheint unter Abspaltung des Thiobenzoësäurerestes 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brompyrazolon zu entstehen.

Disulfid des p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolons,

$C_{11}H_{11}N_2S\text{-}SN_2H_{11}C_{11}$.

Man stellt diesen Körper, ganz wie bei der Phenylverbindung angegeben, durch Einwirkung von Jod in wässrigem Jodkalium gelöst auf die alkalische Lösung des Tolylmethylthiopyrazolons dar und schüttelt ihn mit Aether aus. Beim Verdunsten der mit Kaliumcarbonat getrockneten, grüngelb gefärbten Lösung im Vacuumexsiccator hinterbleibt das Disulfid als feste Masse, die kleine Mengen Aether hartnäckig zurückhält. Erst durch gleichzeitiges Erwärmen im luftverdünnten Raume wurde die Verbindung rein erhalten.

0,2810 g gaben 0,3208 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	15,76	15,65

Das Disulfid bildet eine gelbgrünliche, feste Masse, ohne krystallinische Structur, schmilzt bei 74° und ist leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Alkalien. Sie löst sich auch in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

1-p-Tolyl-3-methylpyrazolon-5-sulfosäure,

$$\begin{array}{ccc} & NC_6H_4CH_3 & \\ N & & C.SO_2OH. \\ \Vert & & \Vert \\ CH_3C & — & CH \end{array}$$

Die Säure wird ganz wie die Phenylverbindung unter Anwendung des Tolylmethylthiopyrazolons erhalten und krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzp. 246°.

0,1642 g gaben 0,3145 CO_2 und 0,0706 H_2O.
0,1164 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.
0,1020 g „ 0,0926 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	52,38	52,24
H	4,76	4,81
N	11,11	11,09
S	12,70	12,76

Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$, vermittelst aufgeschlämmten Baryumcarbonates erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen wasserfrei und ist auch in Alkohol löslich.

0,2174 g gaben 0,0794 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,44	21,52

Das *Säurechlorid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2Cl$, bildet, wie die Phenylverbindung erhalten, weisse Nadeln und schmilzt bei 77°.

0,1304 g gaben 0,0686 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,96	13,01

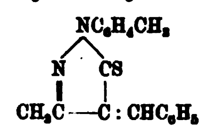
Das *Sulfamid*, $C_{11}H_{11}N_2SO_2.NH$, schmilzt bei 227° und krystallisirt aus heissem Alkohol in gut ausgebildeten Prismen.

0,1270 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16,73	16,81

Das *Sulfanilid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2NHC_6H_5$, ist anfangs ölig, erstarrt aber allmählich und krystallisirt dann aus Alkohol in Nadeln. Es schmilzt bei 118°.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-benzyliden-5-thiopyrazolon,



Auch zur Darstellung dieser Verbindung muss man ganz genau die nachfolgend angegebenen Bedingungen innehalten, um dieselbe krystallisirt zu erhalten. 3 g des Thiopyrazolons werden mit 10 g Benzaldehyd im Reagensglase sechs Stunden im Wasserbade, dann einige Minuten über der directen Flamme zum Sieden der Lösung erhitzt und das Ganze nun mit Wasserdampf bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Benzaldehydes behandelt. Im Kolben bleibt dann ein harter, spröder Kuchen zurück, der zerrieben und zuerst mit kaltem, dann

mit warmem Alkohol ausgezogen wird. Es hinterbleibt ein weisses, in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, das man in wenig Chloroform löst. Aus der mit absolutem Alkohol versetzten Lösung krystallisirt die Verbindung in weissen, kurzen Nädelchen.

0,1401 g gaben 0,3791 CO_2 und 0,0701 H_2O.
0,1279 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,71
H	5,40	5,55
N	9,50	9,8

Die Benzylidenverbindung schmilzt bei 212° und ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon,

$NC_6H_4CH_3$

N CS

CH_3C—$C:C(CH_3)_2$

Erhitzt man p-Tolylmethylthiopyrazolon mit wenig mehr als der berechneten Menge Aceton unter Zusatz von Alkohol 12 Stunden im Wasserbade, so entsteht die normale Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten wird.

0,1800 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.
0,1247 g „ 0,1204 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
N	11,47	11,64
S	13,12	13,26

Die Verbindung bildet lange, farblose Nadeln, erweicht beim Erhitzen bei 196° und schmilzt bei 206°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in wässrigem Alkali.

Erhitzt man dagegen das Tolylmethylthiopyrazolon mit einer grösseren Menge Aceton unter Zusatz von Alkohol oder nur mit überschüssigem Aceton, so entsteht unter Entwickelung

von Schwefelwasserstoff eine leichter lösliche und niedriger schmelzende Verbindung, die auch durch vielfaches Umkrystallisiren nur schwer von den letzten Resten der normalen Verbindung getrennt werden kann.

0,1574 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.
0,2071 g „ 0,1352 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_4S$	Gefunden
N	13,52	13,45
S	7,76	8,96

Es ist also auch hier ein Ketobisthiopyrazolon entstanden, das ein Mol. Schwefelwasserstoff unter Ringschliessung verloren hat:

```
  CH3.C6H4N                  NC6H4CH3
        /  \       S       /  \
       N    C  /      \  C    N
       ‖    ‖              ‖    ‖
   CH3C ——— C               C ——— C.CH3
               \         /
                    C
                 /     \
              CH3       CH3
```

Die Verbindung bildet farblose, gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 186°. Sie ist in Alkohol mässig leicht, nicht in Wasser und wässrigem Alkali löslich.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-phenylisopropylen-5-thiopyrazolon,

```
          NC6H4CH3
         /   \
        N     CS
        ‖     |          CH3
   CH3C ——— C : C <
                          C6H5
```

Auch mit Acetophenon condensirt sich das Tolylmethylthiopyrazolon leicht beim 12-stündigen Erhitzen der Componenten im Wasserbade, indem auch hier wesentlich nur die normale Verbindung entsteht. Nach dem Entfernen des überschüssigen Acetophenons durch Wasserdampf hinterbleibt ein rasch erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

0,1886 g gaben 0,1060 $BaSO_4$.

0,0808 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 25° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	10,46	10,50
N	9,15	9,13

Die Verbindung bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 106°.

Mittheilung aus der philosophischen Abtheilung
des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.

Ueber Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen;

von *Emil Fromm*.

[III. Mittheilung]

(Eingelaufen am 13. April 1908.)

In der I. Mittheilung[1]) ist gezeigt worden, dass alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen,

$$\begin{array}{c} RC\text{-}S\text{-}S\text{-}C\text{-}R \\ \| \quad\;\; \| \\ x \quad\;\; y \end{array}$$

durch Alkalien und Amine unter Abspaltung von elementarem Schwefel und Bildung neuer Verbindungen zerlegt werden. Zu den aus der Literatur bekannten Beispielen dieser Spaltungen fügten Fromm und Schneider ein neues[2]), indem sie zeigten, dass Persulfocyansäure — ein Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen — auch durch Phenylhydrazin unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt wird. Bei dieser Spaltung entstehen drei Verbindungen, nämlich *1-Phenyl-3,5-dithiotriazol*, $C_8H_7N_3S_2$, *1-Phenyl-3,5-thioamidotriazol*, $C_8H_8N_4S$ und die Ver-

[1]) Diese Annalen **348**, 144.
[2]) Diese Annalen **348**, 174.

bindung $C_8H_8N_4S_2$, welche als *Anilthiuret* angesprochen worden ist.

In der II. Mittheilung[3]) haben sich Fromm und Vetter mit der Einwirkung von Aminen und Hydrazinen auf Thiurete beschäftigt. Die Thiurete,

```
ArN : C-NH-C : NH
      |     |
      S-----S
```

sind gleichfalls Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen und werden, wie in jener Arbeit gezeigt worden ist, durch Amine und Phenylhydrazin unter Abscheidung von elementarem Schwefel zerlegt. Durch Einwirkung von Anilin oder Phenetidin auf Phenylthiuret oder von Phenetidin auf Phenetylthiuret erhielten Fromm und Vetter nur je *ein* Product, das einem *Arylguanidoarylthioharnstoffe*,

```
ArNH-C-NH-C : NH
     ‖      |
     S      NH-Ar ,
```

entspricht. Nach diesem Ergebnisse schlossen Fromm und Vetter, dass stets das dem Aryl entfernter stehende Schwefelatom des Thiuretmoleküls abgespalten wird.

Als man sodann bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylthiuret zwei Producte isoliren konnte, schlossen Fromm und Vetter, dass diesen Stoffen die folgenden Formeln zukommen müssten:

```
C6H5NH-CS-NH-C : NH                  C6H5NH-CS-NH-C : NH
               |            und                     |
               NH-NH-C6H5                         H2N-N-C6H5
```

In Gemeinschaft mit den Herren Dr. Baumhauer und Dr. Weller habe ich diese Untersuchungen fortgeführt.

Dabei gelang es zunächst festzustellen, dass bei der Spaltung der Thiurete durch aromatische Amine nicht nur, wie Fromm und Vetter beobachteten, *ein*, sondern gelegentlich *zwei* Producte entstehen, deren Constitution sich ermitteln liess. Dieses Ergebniss stellt die Schlüsse, welche Fromm und

---

[3]) Diese Annalen **256**, 177.

Vetter auf die Constitution der Producte aus Phenylhydrazin und Thiuret gezogen haben, einigermassen in Frage.

Dann wurde die Einwirkung von aromatischen Aminen und Phenylhydrazin auf solche Thiurete, die sich von secundären Aminen ableiten, studirt. Dabei ergab sich, dass durch primäre Amine aus diesen Thiureten ausser dem Schwefel noch das secundäre Amin abgespalten und durch Anilin- oder Phenylhydrazinreste ersetzt wird.

Fromm und Schneider haben das von ihnen dargestellte 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol zu einem Disulfid oxydirt. Wir haben einige Angaben über dieses Disulfid berichtigt und dessen Spaltung durch Alkalien verfolgt.

Im Anhange sollen endlich einige neue Dithiobiurete und deren Derivate beschrieben werden.

Einwirkung aromatischer Amine und Hydrazine auf p-Tolylthiuret;

gemeinsam mit *Arnold Weller*.

Kocht man p-Tolyldithiobiuret[4]) mit Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure, so wird es oxydirt und löst sich in dem heissen Wasser auf. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das *p-Tolylthiuretchlorhydrat*, $C_9H_{10}N_3S_2Cl$, als hellgelbes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 194° ab.

0,1412 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.
0,1546 g „ 0,2801 $BaSO_4$ und 0,0875 AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_3S_2Cl$	Gefunden
N	16,19	16,38
S	24,66	24,88
Cl	13,68	13,99

---

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 589; diese Annalen **248**, 161.

Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_4S$.

Ein Molgewicht salzsaures p-Tolylthiuret wird in alkoholischer Lösung mit zwei Molgewichten Anilin unter Rückflusskühlung erhitzt.

Das zweite Molekül Anilin dient dazu, die im salzsauren Salze vorhandene Salzsäure zu binden.

Nach 30—40 Minuten etwa trübt sich die klare Lösung durch Abscheidung von elementarem Schwefel. Von diesem wird rasch heiss abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich schöne Krystalle von Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff aus, die aber noch durch beigemengten Schwefel verunreinigt sind. Zur Entfernung des Schwefels wird das Product mit frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium geschüttelt, abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen. Das so gereinigte Product wird nun aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne, weissglänzende Blättchen; Schmelzp. 182°.

0,1538 g gaben 0,3104 CO_2 und 0,0694 H_2O.
0,1620 g „ 27,9 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.
0,1246 g „ 0,1036 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4S$	Gefunden
C	63,38	63,27
H	5,63	5,81
N	19,72	19,53
S	11,27	11,42

Phenylguanido-p-tolylthioharnstoffchlorhydrat, $C_{15}H_{17}N_4SCl$.

Alle Arylguanidoarylthioharnstoffe sind ausgesprochene Basen und bilden mit Säuren daher Salze.

Erwärmt man Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz der obigen Base in feinen, weissen Nadeln aus; Schmelzp. 214°.

0,1231 g gaben 0,0565 AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_4Cl$	Gefunden
Cl	11,08	11,35

Da die Ausbeute an Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff sehr schlecht ausfiel, um so schlechter, je concentrirter die Lösung war, so wurde die Mutterlauge eingehend untersucht. Hierbei gelang es nun, aus der Mutterlauge ein zweites Product in Form seines salzsauren Salzes zu isoliren.

Dieses Salz stimmt nach der Analyse mit dem eben beschriebenen Phenylguanido-p-tolylthioharnstoffchlorhydrat überein, schmilzt aber fast um 50° niedriger.

Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoffchlorhydrat, $C_{15}H_{17}N_4SCl$.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Phenylguanido-p-tolylthioharnstoffes scheidet Wasser ein durch überschüssiges Anilin verunreinigtes, rothgefärbtes Oel ab. Dieses nimmt man mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure aus. Hierbei scheiden sich an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten allmählich feine, weisse Nadeln aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Exsiccatortrocken schmilzt es bei 108°. Es zeigt sich jedoch, dass die Nadeln noch ein Mol. Krystallwasser enthalten, das sich durch längeres Trocknen bei 80—90° verflüchtigt. Wasserfrei schmilzt die Substanz bei 158°.

0,1364 g gaben 0,2827 CO_2 und 0,0609 H_2O.
0,1517 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 26° und 744 mm Druck.
0,1299 g „ 0,0947 $BaSO_4$.
0,1516 g „ 0,0687 AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_4SCl$	Gefunden
C	56,16	56,52
H	5,30	5,01
N	17,47	17,80
S	9,99	10,01
Cl	11,08	11,20

0,1600 g verloren bei 80—90° 0,0087 g.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_4SCl,H_2O$	Gefunden
H_2O	5,32	5,44

Analog den Ausführungen von Fromm und Vetter[5]) kann die Reaction zwischen Anilin und p-Tolylthiuret nach den folgenden zwei Gleichungen verlaufen:

I.

$$\begin{array}{l}CH_3 \quad\;\; S\!-\!-\!S\\ |\\ C_6H_4N:C\langle\quad\rangle C:NH\\ \qquad\quad\; NH\end{array} + C_6H_5NH_2 = S + \begin{array}{l}CH_3 \quad\;\; SH \quad\; NH\text{-}C_6H_5\\ | \qquad\quad\; | \qquad\;\; |\\ C_6H_4N:C\text{-}NH\text{-}C:NH\end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\;\; S\!-\!-\!S\\ CH_3\text{-}C_6H_4N:C\langle\quad\rangle C:NH\\ \qquad\qquad\quad\; NH\end{array} + C_6H_5NH_2 = S + \begin{array}{l}\qquad\qquad\; C_6H_5NH \quad SH\\ \qquad\qquad\quad\; | \qquad\quad\; |\\ CH_3C_6H_4N:C\text{-}NH\text{-}C:NH\end{array}$$

Wir können zeigen, dass der erste Körper, dessen Chlorhydrat bei 244° schmilzt, nach der Gleichung I entstanden und daher als *Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff* anzusprechen ist, und dass der zweite Körper, dessen Chlorhydrat wasserfrei bei 158° schmilzt, den nach der Gleichung II entstandenen *Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff* darstellt.

Dies geht aus dem Verhalten beider Körper gegen Benzylchlorid und Natronlauge hervor. Der erste Körper wird durch diese Reagentien am Schwefel benzylirt, der letztere gespalten. Benzylchlorid und Natronlauge (besser Bleioxydnatron) spalten aus dem Phenyltolylguanidothioharnstoff Schwefelwasserstoff und verwandeln ihn in ein substituirtes Dicyandiamid.

Phenylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff, $C_{22}H_{22}N_4S$.

Je ein Molgew. Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff, Benzylchlorid und Natronlauge werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Abscheidung von Kochsalz nicht mehr zunimmt. Man filtrirt heiss vom Kochsalz ab und lässt erkalten. Dabei scheiden sich weisse Blättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Rein schmilzt die Substanz bei 176°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

[5]) Diese Annalen **256**, 181.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad SH \quad NH\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ CH_3\text{-}C_6H_4N : C\text{-}NH\text{-}C : NH \end{array} + C_7H_7Cl + NaOH =$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_7H_7S \quad NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ CH_3C_6H_4N : C\text{-}NH\text{-}C : NH \end{array} + NaCl + H_2O.$$

0,1045 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.
0,1531 g „ 0,0980 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4S$	Gefunden
N	14,97	14,87
S	8,56	8,79

Phenyl-p-tolyldicyandiamid, $C_{15}H_{14}N_4$.

Behandelt man aber Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff ebenso mit Benzylchlorid und Natronlauge, so lässt sich eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch das Auftreten von Benzylmercaptan leicht nachweisen. Aus dem Reactionsproducte konnte indessen das substituirte Dicyandiamid nicht isolirt werden, da es mit Benzylmercaptan, Benzylsulfid und Disulfid zu sehr verunreinigt war. Um daher in diesem Falle die Abspaltung von Schwefelwasserstoff scharf nachzuweisen und das Endproduct zu isoliren, wurde Bleioxydnatronlösung als Reagens verwendet. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5NH \quad SH \\ \qquad\quad | \qquad | \\ C_7H_7N : C\text{-}NH\text{-}C : NH \end{array} + Pb(ONa)_2 = \begin{array}{l} \quad C_6H_5NH \\ \qquad\quad | \\ C_7H_7N : C\text{-}NH\text{-}CN \end{array} + PbS + NaOH.$$

Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff wird mit einer klaren alkoholischen Bleioxydnatronlösung ein bis zwei Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Wenn sich die Abscheidung von Bleisulfid nicht mehr vermehrt, wird heiss abfiltrirt. Bei Wasserzusatz fällt ein flockiges, weisses Product aus, das aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Blättchen krystallisirt und bei 186° schmilzt.

0,1307 g gaben 0,3434 CO_2 und 0,0656 H_2O.
0,1164 g „ 24 ccm Stickgas bei 26° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$	Gefunden
C	72,0	71,65
H	5,6	5,63
N	22,4	22,14

Durch diese beiden Reactionen sowohl mit Benzylchlorid und Natronlauge, als auch mit Bleioxydnatron ist also bewiesen, dass nicht allein, wie Vetter infolge seiner Versuche annahm, der dem Aryl entferntere Schwefel durch einen aromatischen Aminrest ersetzt werden kann, sondern auch das dem Aryl benachbarte Schwefelatom sich mit einem Aminreste vertauschen lässt.

Zur Ermittelung der Constitution derjenigen Stoffe, welche bei der Einwirkung von Aminen auf Thiurete entstehen, eignet sich bisher ausschliesslich das Verfahren mit Benzylchlorid und Natronlauge oder Bleioxydnatron.

Arylguanidoarylthioharnstoffe werden bei diesem Verfahren am Schwefel benzylirt; Diarylguanidothioharnstoffe aber werden durch dieselbe Reaction in Dicyandiamide gespalten.

Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoffchlorhydrat aus Phenylthiuret und p-Toluidin, $C_{15}H_{17}N_4SCl$.

Lässt man anstatt Anilin auf p-Tolylthiuret p-Toluidin auf Phenylthiuret einwirken, so konnten zwei Producte entstehen:

```
              I.                                II.
      HS      NHC6H4CH3              CH3C6H4N        SH
       |       |             und             |        |
C6H5N=C-NH-C=NH                     C6H5N=C-NH-C=NH
```

Von diesen musste Körper II mit dem oben beschriebenen Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff identisch und Körper I von beiden oben erwähnten Verbindungen verschieden sein.

In diesem Falle wurde aber nur ein Körper und zwar in Form seines salzsauren Salzes isolirt, und dieser ist mit dem salzsauren Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff identisch. Er hat

denselben Schmelzp. 158° und enthält auch ein Mol. Krystallwasser.

0,1512 g gaben 0,3135 CO_2 und 0,0681 H_2O.
0,1660 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 27° und 745 mm Druck.
0,1598 g „ 0,1208 $BaSO_4$ und 0,0714 AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_4SCl$	Gefunden
C	56,16	56,55
H	5,30	5,05
N	17,47	17,24
S	9,99	10,38
Cl	11,08	11,05

0,1438 g verloren bei 86° 0,0074 g.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_4SCl,H_2O$	Gefunden
H_2O	5,32	5,15

Mit Bleioxydnatron spaltet auch dieser Körper Schwefelblei ab und geht in das oben erwähnte Phenyl-p-tolyldicyandiamid über. In diesem Falle wurde also nur das vom Aryl des Thiuretes benachbarte Schwefelatom durch einen Aminrest ersetzt.

p-Tolylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}N_4S$.

Ein Mol. salzsaures p-Tolylthiuret wird mit zwei Mol. p-Toluidin in alkoholischer Lösung unter Rückfluss erhitzt. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen hat sich elementarer Schwefel in reichlicher Menge abgeschieden. Von diesem wird rasch heiss abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Reactionsproduct, durch Schwefel noch verunreinigt, aus. Zur Entfernung des Schwefels wird das Product mit frisch zubereitetem, farblosem Schwefelammonium ausgeschüttelt, abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. So gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper feine, weisse Nadeln; er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr bei circa 170—180°.

0,1333 g gaben 0,3133 CO_2 und 0,0658 H_2O.
0,1421 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.
0,1493 g „ 0,1208 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4S$	Gefunden
C	64,40	64,10
H	6,04	5,49
N	18,80	19,00
S	10,76	11,06

Bei dieser Reaction konnte ein weiterer Körper aus der Mutterlauge nicht isolirt werden. Dass in diesem Falle nun wieder der dem Aryl des Thiurets nicht benachbarte Schwefel abgespalten und durch den Toluidinrest ersetzt worden ist,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; S\text{——}S \\ \quad\quad\;\; |\quad\;\; | \\ C_7H_7N : C\text{-}NH\text{-}C : NH \end{array} + C_7H_7\text{-}NH_2 = \begin{array}{l} \quad\quad\;\; SH \quad NH.C_7H_7 \\ \quad\quad\;\; |\quad\quad\; | \\ C_7H_7N : C\text{-}NH\text{-}C : NH \end{array} + S,$$

geht aus dem Verhalten des neuen *p-Tolylguanido-p-tolylthioharnstoffes* gegen Benzylchlorid und Natronlauge hervor. Durch diese Reagentien wird in diesem Falle nicht H_2S abgespalten, sondern vielmehr der neue Körper am Schwefel benzylirt.

p-Tolylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff, $C_{22}H_{24}N_4S$.

Tolylguanidotolylthioharnstoff wird in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssiger Natronlauge und überschüssigem Benzylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Die Abscheidung wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wird nun heiss abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in schönen, gelben Nadeln ab.

Hat man zur Lösung zuviel Alkohol angewandt, so bleibt auch beim Erkalten die Lösung klar. In diesem Falle wird so lange Wasser zugegeben, bis das Product ausfällt. Der mit Wasser ausgefällte Körper wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung schmilzt bei 199°.

0,1259 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 26° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_4S$	Gefunden
N	14,43	14,28

Acetylirung der Arylguanidoarylthioharnstoffe.

In der II. Mittheilung[6]) ist gezeigt worden, dass sich die Arylguanidoarylthioharnstoffe durch Essigsäureanhydrid leicht einmal acetyliren lassen, ihre Benzylderivate dagegen merkwürdiger Weise nicht. Auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen neuen *Arylguanidoarylthioharnstoffe,*

```
          SH   NHAr
          |    |
     ArN:C-NH-C:NH ,
```

lassen sich leicht acetyliren, der isomere, oben beschriebene *Diarylguanidothioharnstoff,*

```
          NHAr    S
          |       ‖
     ArN: C—NH—C-NH₂ ,
```

aber nicht.

In der gleichen II. Mittheilung ist auch bereits über eine merkwürdige Reaction berichtet worden, der die acetylirten Arylguanidoarylthioharnstoffe bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge unterliegen. Diese Stoffe verlieren bei der Behandlung mit verdünnter Lauge Wasser und gehen in Anhydrokörper über, welch letztere durch concentrirte Natronlauge unter Abspaltung der Essigsäure verseift werden.

Auch die in der vorliegenden Abhandlung zu beschreibenden neuen Acetylarylguanidoarylthioharnstoffe unterliegen denselben Reactionen.

Phenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{17}H_{18}N_4SO$.

Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff wird mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid erwärmt, bis sich alles verflüssigt hat. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer krystallinischen Masse. Dieses Rohproduct wird dann abgesaugt und mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrides gut ausgewaschen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man feine Nädelchen; Schmelzp. 225°.

---

[6]) Diese Annalen **256**, 186.



0,1198 g gaben 0,2765 CO_2 und 0,0618 H_2O.
0,1458 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.
0,1433 g „ 0,1003 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4SO$	Gefunden
C	62,58	62,94
H	5,52	5,78
N	17,18	17,19
S	9,82	9,61

Anhydrophenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{17}H_{16}N_4S$.

Auch hier zeigt es sich, wie in der II. Mittheilung, dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge sich das erstere überhaupt nicht an der Reaction betheiligt. Vielmehr wirkt das Alkali allein unter Wasserabspaltung auf die Acetylverbindung ein. Zum gleichen Producte kam man daher auch, als man die Acetylverbindung nur mit verdünnter Natronlauge erhitzte.

Phenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff wird in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid und Natronlauge längere Zeit erhitzt. Man fällt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. Schöne, weisse Nadeln; Schmelzpunkt 185°.

Die Analyse ergiebt, dass nur Wasser abgespalten worden ist und dass das Benzylchlorid nicht in die Reaction eingetreten ist.

0,1356 g gaben 0,3288 CO_2 und 0,0732 H_2O.
0,1194 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.
0,1636 g „ 0,3966 CO_2 und 0,0835 H_2O.
0,1115 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.
0,1491 g „ 24,4 ccm Stickgas „ 24° „ 746 mm Druck.
0,1381 g „ 0,1065 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4S$	Gefunden	
C	66,23	66,03	66,12
H	5,20	6,05	5,72
N	18,18	18,35	18,15 u. 17,91
S	10,39	—	10,59

Die eben ausgeführten Analysen lassen zwar kaum mehr einen Zweifel darüber zu, dass man in dem vorliegenden Falle mit dem in der Ueberschrift angegebenen Anhydroproducte zu thun habe. Indessen ist der Schmelzpunkt des Anhydroproductes 185°, während der Schmelzpunkt des Ausgangsmateriales, des Phenylguanido-p-tolylthioharnstoffes, bei 182° liegt. So konnte der Verdacht entstehen, dass der neue Anhydrokörper mit dem Ausgangsmaterial identisch sei.

Um daher einen sicheren Beweis zu erbringen, dass in dem Anhydrokörper das Acetyl wirklich noch vorhanden ist, wird dieser Körper mit concentrirter Natronlauge erhitzt. Hierbei erhält man den ursprünglichen Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff wieder zurück. Um nun im Filtrat die abgespaltene Essigsäure gut nachweisen zu können, wird dasselbe mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die hierbei übergegangene, wasserhelle Flüssigkeit wird, mit Soda neutralisirt, zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein weisser Körper zurück, der mit Eisenchlorid eine Rothfärbung und beim Kochen den für Acetate typischen, braunrothen Niederschlag von basischem Ferriacetat giebt.

So erklärt es sich auch, dass man bei der Einwirkung von *concentrirter* Natronlauge und Benzylchlorid auf den Phenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff den oben bereits erwähnten Phenylguanido-p-tolylthiobenzylharnstoff erhält.

p-Tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{18}H_{20}N_4SO$.

Auch der Tolylguanidotolylthioharnstoff unterliegt den gleichen Reactionen. Er wird mit einem Ueberschusse an Essigsäureanhydrid versetzt und bis zur klaren Lösung schwach erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsgemisch zu einer krystallinischen Masse. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, stellt das Product kleine weisse Nadeln dar und schmilzt bei 194°.

0,1365 g gaben 0,3171 CO_2 und 0,0737 H_2O.

0,1497 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 21° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4SO$	Gefunden
C	63,53	63,36
H	5,88	6,05
N	16,47	16,28

Anhydro-p-tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff, **$C_{18}H_{18}N_4S$.**

p-Tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff ganz ebenso mit Natronlauge behandelt, wie für die entsprechende Phenylverbindung angegeben, liefert ein Product, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt Nadeln bildet und bei 206° schmilzt.

0,1725 g gaben 0,4233 CO_2 und 0,0887 H_2O.

0,1421 g „ 22,35 ccm Stickgas bei 21° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4S$	Gefunden
C	67,08	66,93
H	5,59	5,76
N	17,39	17,11

In Anlehnung an die in der II. Mittheilung ausgesprochenen Ansichten könnte man versuchen, diese Vorgänge folgendermassen zu erklären. Die acetylirten Arylguanidoarylthioharnstoffe könnten einer der folgenden Formeln entsprechen:

$$\begin{array}{c} SCO\text{-}CH_3 \quad NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ ArN:C\text{—}NH\text{—}C:NAr \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} SH \quad NH\text{-}CO.CH_3 \\ | \qquad | \\ ArN:C\text{-}NH\text{-}C:NAr \end{array}$$

Verdünnte Natronlauge entzieht diesen Körpern Wasser und verwandelt sie in die Anhydroproducte, z. B.

$$\begin{array}{c} SH \quad NH\text{-}CO\text{-}CH_3 \\ | \qquad | \\ ArN:C \quad C:NAr \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array} - H_2O + \begin{array}{c} C.CH_3 \\ S \diagup \diagdown N \\ ArN:C \quad C:NAr \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array}$$

Die Anhydroproducte werden durch concentrirte Natronlauge gespalten,

$$\begin{array}{c} C.CH_3 \\ S \diagup \diagdown N \\ ArN:C \quad C:NAr \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array} + 2NaOH = CH_3\text{-}COONa + \begin{array}{c} SNa \quad NH_2 \\ | \qquad | \\ ArN:C\text{-}NH\text{-}C:N \end{array},$$

und in Gegenwart von Benzylchlorid in die Arylguanidoaryl-ψ-thiobenzylharnstoffe übergeführt:

$$\begin{array}{c}\text{SNa}\quad\text{NH}_2\\ |\qquad\ |\\ \text{ArN}:\text{C-NH-C}:\text{NAr}\end{array} + C_7H_7Cl = NaCl + \begin{array}{c}\text{SC}_7\text{H}_7\quad\text{NH}_2\\ |\qquad\qquad |\\ \text{ArN}:\text{C—NH—C}:\text{NAr}.\end{array}$$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiuret.

Amidophenylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{17}N_5S$.

Ein Mol. salzsaures p-Tolylthiuret wird mit zwei Mol. Phenylhydrazin in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Rückflusskühlung gekocht. Nach einer Stunde hat sich elementarer Schwefel abgeschieden. Von ihm wird rasch heiss abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrats fällt das Reactionsproduct aus, das abgesaugt, durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol von überschüssigem Phenylhydrazin und durch Ausschütteln mit farblosem Schwefelammonium vom Schwefel befreit wird. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Blättchen und schmilzt bei 168°.

0,1421 g gaben 0,3126 CO_2 und 0,0659 H_2O.
0,1391 g „ 28,9 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.
0,1455 g „ 0,1152 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5S$	Gefunden
C	60,20	60,00
H	5,69	5,20
N	23,41	23,18
S	10,70	10,87

Bei der Reaction ist nur dies eine Product entstanden, ein zweites konnte nicht aufgefunden werden. Für dies Product kommen zunächst die folgenden vier Formeln in Betracht:

I.
$$\begin{array}{c}\text{SH}\quad\text{NH-NH-C}_6\text{H}_5\\ |\qquad |\\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{C-NH-C}:\text{NH}\end{array}$$

II.
$$\begin{array}{c}\text{SH}\quad\text{H}_2\text{N-N-C}_6\text{H}_5\\ |\qquad\qquad |\\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{C—NH—C}:\text{NH}\end{array}$$

III.
$$\begin{array}{c}\text{HN-NH-C}_6\text{H}_5\quad\text{SH}\\ |\qquad\qquad |\\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{C—NH—C}:\text{NH}\end{array}$$

IV.
$$\begin{array}{c}\text{H}_2\text{N-N-C}_6\text{H}_5\quad\text{SH}\\ |\qquad\qquad |\\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{C—NH—C}:\text{NH}\end{array}$$

Da wir oben gezeigt haben, dass durch Anilin *beide* Schwefelatome des Thiuretmoleküls abgespalten werden können, dürfen die Formeln III und IV nicht (wie es in der II. Mittheilung geschehen ist) ausgeschlossen werden.

In der Einwirkung von Benzaldehyd haben wir aber ein Mittel gefunden, zwischen den Formeln I und III einerseits und den Formeln II und IV andererseits zu entscheiden.

Da unser Amidophenylguanido-p-tolylthioharnstoff mit einem Mol. Benzaldehyd reagirt und eine Benzylidenverbindung liefert, dürfte er den Formeln II oder IV, aber nicht den Formeln I oder III entsprechen.

Benzalamidophenylguanido-p-tolylthioharnstoff, $C_{22}H_{21}N_5S$.

Amidophenylguanido-p-tolylthioharnstoff wird mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mehrere Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Beim Erkalten fällt ein Rohproduct aus, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein grünlich-gelbes Pulver bildet und sich bei 110° zersetzt.

0,1271 g gaben 21,3 ccm Stickgas bei 25° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}N_5S$	Gefunden
N	18,08	18,17

Die Producte der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiurete spalten, wie in der II. Mittheilung gezeigt worden ist[7]), sowohl bei der Einwirkung von Alkalien wie bei der von Säuren Schwefelwasserstoff ab und gehen in Triazole über. Entspricht der Amidophenylguanidotolylthioharnstoff der oben erwähnten Formel II, so müsste er *1-Phenyl-3-toluido-5-amidotriazol,*

```
      HN ┌──┐ NC6H5
C7H7N—C  ║  │ C-NH2 ,
          ╲ ╱
           N
```

---

[7]) Diese Annalen **256**, 191.

liefern. Entspricht er aber der Formel IV, so müsste das isomere *1-Phenyl-3-amido-5-toluidotriazol*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \text{———} N \\ C_7H_7\text{-}NHC \quad\quad C\text{-}NH_2 \\ N \end{array},$$

entstehen. Welcher dieser beiden Formeln der folgende Körper entspricht, konnte bisher noch nicht entschieden werden.

1-Phenyl-3,5(5,3)-p-toluidoamidotriazol, $C_{15}H_{15}N_5$.

Wird der Amidophenylguanido-p-tolylthioharnstoff mit wenig Alkohol und Natronlauge erhitzt, so färbt sich die zuerst fast farblose Flüssigkeit allmählich intensiv roth. Das Product geht in Lösung.

$$C_{15}H_{17}N_5S + 2NaOH = C_{15}H_{15}N_5 + Na_2S + 2H_2O.$$

Aus der erkalteten Lösung scheidet sich, meist erst beim Reiben mit einem Glasstabe, ein dicker Krystallbrei aus. Derselbe wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; feine weisse Nädelchen, Schmelzp. 148°.

0,1524 g gaben 0,3813 CO_2 und 0,0850 H_2O.

0,1437 g „ 33,7 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5$	Gefunden
C	67,92	68,20
H	5,66	6,25
N	26,42	26,17

Diese Triazolderivate sind sehr beständige Körper, die weder durch Kochen mit starken Säuren noch Alkalien verändert werden.

Mit Säuren bilden sie schön krystallisirte Salze.

1-Phenyl-3-toluido-5-amidotriazolchlorhydrat.

1-Phenyl-3-toluido-5-amidotriazol wird mit soviel Salzsäure erhitzt, das alles gerade in Lösung geht. Beim Erkalten fällt das Chlorhydrat aus. Es wird nochmals aus verdünnter Salz-

säure umkrystallisirt, bildet feine, weisse Nädelchen und schmilzt bei 172°.

0,1461 g gaben 30,1 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_5Cl$	Gefunden
N	23,22	23,06

1-Phenyl-3-toluido-5-acetamidotriazol, $C_{17}H_{17}N_5O$.

Das Triazol wird mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, dass in der Wärme alles in Lösung geht. Beim Erkalten fällt das Acetylproduct aus, das aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt wird. Schmelzp. 115°.

0,1345 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,0688 H_2O.
0,1356 g „ 27,7 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_5O$	Gefunden
C	66,45	66,69
H	5,54	5,82
N	22,80	22,53
O	5,21	—

Einwirkung aromatischer Amine und Hydrazine auf Phenylmethylthiuret und Phenyläthylthiuret;

gemeinsam mit *H. Baumhauer*.

Anilin wirkt schon bei Wasserbadtemperatur[8]) auf Persulfocyansäure unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von Phenyldithiobiuret; Methylanilin wirkt ganz analog, aber erst bei 110°.[9]) Auch Aethylanilin wirkt wie Methylanilin erst bei 110° ein.

Aethylphenyldithiobiuret, $C_{10}H_{13}N_3S_2$.

50 g Persulfocyansäure wurden mit 80 g Monoäthylanilin auf 110° erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Beim Er-

[8]) Diese Annalen **275**, 34.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1099.

kalten erstarrt das ganze Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei. Von überschüssigem Monoäthylanilin wird dann scharf abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure und verdünntem Alkohol mehrmals nachgewaschen. Um vom abgespaltenen Schwefel zu befreien, löst man in kalter Kalilauge und filtrirt vom Schwefel ab. Der Körper wird mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 119,5°.

0,1151 g gaben 0,2126 CO_2 und 0,0555 H_2O.
0,1618 g „ 25 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.
0,1236 g „ 0,2416 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$	Gefunden
C	50,20	50,38
H	5,44	5,36
N	17,58	17,00
S	26,77	26,84

Aethylphenylthiuretchlorhydrat.

Aethylphenyldithiobiuret wird in einem geräumigen Kolben mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser zum Sieden erhitzt. Hierzu setzt man so lange eine concentrirte Eisenchloridlösung, bis die rothe Farbe eben nicht mehr verschwindet. Dann wird die heisse Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich in schönen Krystallen das salzsaure Aethylphenylthiuret aus, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 230° zeigt.

0,1538 g gaben 0,2500 CO_2 und 0,0600 H_2O.
0,2848 g „ 39,5 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.
0,1581 g „ 0,2736 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2Cl$	Gefunden
C	43,97	44,32
H	4,39	4,34
N	15,39	15,36
S	23,45	23,76
Cl	12,80	—

Einwirkung von Anilin auf Thiurete, die sich von secundären Basen ableiten.

Nach der in der I. Mittheilung aufgestellten Regel für Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen durfte man mit einiger Sicherheit erwarten, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Methyl- (resp. Aethyl-)phenylthiuret Schwefel abgespalten wird. Diese Schwefelabspaltung ist auch in der Tat eingetreten. Indessen die genaue Untersuchung zeigt, dass hier ausser der Schwefelabspaltung noch eine zweite Reaction eintritt.

Spaltung des Methylphenylthiuretes mit Anilin.

Salzsaures Methylphenylthiuret wird in alkoholischer Lösung mit Anilin unter Rückflusskühlung gekocht, und zwar ein Mol. Thiuret mit zwei Mol. Anilin. Schon nach kurzem Kochen scheidet sich Schwefel ab, von welchem heiss abfiltrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 197° zeigt.

0,1254 g gaben 0,2870 CO_2 und 0,0534 H_2O.
0,1490 g „ 27 ccm Stickgas bei 15° und 737 mm Druck.
0,1124 g „ 0,1000 $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{15}H_{16}N_4S$	$C_{14}H_{14}N_4S$	
C	63,38	62,22	62,42
H	5,63	5,19	4,73
N	19,73	20,74	20,46
S	11,27	11,85	12,22

Die Analyse stimmt auf den erwarteten Körper $C_{15}H_{16}N_4S$ nicht, dagegen, wie man ersieht, auf einen Körper $C_{14}H_{14}N_4S$, der ein Methyl weniger enthält als der erwartete. Dieses Methyl kann wohl kein anderes sein als das des Methylanilins. Ist nun aber der Rest des Monomethyanilins durch Anilin verdrängt worden, so muss der entstandene Körper mit dem in

der II. Mittheilung[10]) beschriebenen Phenylguanidophenylthioharnstoff identisch sein. Beide Körper schmelzen auch bei 197° und liefern mit Benzylchlorid und Natronlauge denselben *Phenylguanidophenyl-ψ-thiobenzylharnstoff* vom Schmelzp. 157°, dessen Identität durch die folgende Analyse bestätigt wird.

0,1140 g gaben 0,2930 CO_2 und 0,0515 H_2O.

0,1622 g „ 22,1 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4S$	Gefunden
C	70,00	70,10
H	5,55	5,01
N	15,56	15,33

Um einwandsfrei zu beweisen, dass das primäre Amin das secundäre verdrängt hat, wurde das frei gewordene Monomethylanilin aus der Mutterlauge isolirt. Zu diesem Zwecke wurde die Mutterlauge stark alkalisch gemacht und dann das Monomethylanilin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wurde mit Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit Acetylchlorid versetzt. Es bildete sich ein Körper, der bei 104° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt giebt Hofmann[11]) für Methylacetanilid an.

0,1095 g gaben 9,3 ccm Stickgas bei 25° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO$	Gefunden
N	9,39	9,22

Die Reaction zwischen Anilin und Methylphenylthiuret ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle N\text{-}\overset{S}{\overset{|}{C}}:N\text{-}\overset{S}{\overset{|}{C}}:NH + 2\,C_6H_5NH_2 \quad (S\text{—}S)$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle NH + S + C_6H_5\cdot N:\overset{SH}{\overset{|}{C}}\text{—}\underset{H}{N}\text{—}\overset{HN\text{-}C_6H_5}{\overset{|}{C}}:NH.$$

[10]) Diese Annalen **256**, 180.

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 523.

Spaltung des Aethylphenylthiuretes durch Anilin.

Die secundären Amine scheinen bei diesen Reactionen allgemein durch die primären verdrängt zu werden, denn auch bei der Einwirkung von Anilin auf Aethylphenylthiuret entsteht derselbe *Phenylguanidophenylthioharnstoff* vom Schmelzpunkt 197°.

0,1175 g gaben 0,2690 CO_2 und 0,0486 H_2O.
0,1250 g „ 23,1 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.
0,1420 g „ 0,1283 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4S$	Gefunden
C	62,22	62,44
H	5,19	4,59
N	20,74	20,62
S	11,85	12,15

Aehnliche Verdrängungen secundärer Amine durch primäre hat Gebhardt in der Thioharnstoffreihe beobachtet[12]).

Einwirkung von Monomethylanilin auf Methylphenylthiuret.

Wie oben erwähnt, wirkt Anilin auf Persulfocyansäure schon bei Wasserbadtemperatur, Methyl- und Aethylanilin erst bei 110°. Etwas Aehnliches ist bei der Einwirkung aromatischer Amine auf das Methylphenylthiuret zu beobachten. Während dies Thiuret durch Anilin schon in siedender alkoholischer Lösung gespalten wird, ist es gegen Methylanilin sowohl in alkoholischer Lösung, als auch ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade beständig. Man muss das Gemisch beider Stoffe auf 120—125° erhitzen, um eine Abspaltung von Schwefel zu erzielen.

Um den so entstandenen Körper zu isoliren, bringt man das Reactionsgemisch in eine Kältemischung, wodurch sich der Schwefel abscheidet. Von dem Schwefel wird abfiltrirt und das klare Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt. Darauf giesst man von einem unlöslichen Harze ab und fügt Wasser

[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 3033.

zu der Lösung. Hierbei trübt sie sich gleich und nach einigem Stehen scheiden sich Krystalle aus. Die Ausbeute ist sehr gering. Um den Körper zu reinigen, krystallisirt man ihn aus wenig verdünntem Alkohol um. Schmelzp. 90°.

0,1015 g gaben 0,2390 CO_2 und 0,0545 H_2O.
0,0971 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 20° und 745 mm Druck.
0,1568 g „ 0,1264 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4S$	Gefunden
C	64,43	64,22
H	6,04	5,97
N	18,79	18,60
S	10,74	11,04

Die neue Verbindung $C_{16}H_{18}N_4S$ wird durch Benzylchlorid und Natronlauge nicht benzylirt, spaltet aber mit Bleioxydnatron Schwefelblei ab und dürfte daher der Formel

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5N\text{-}CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5\text{-}N\text{-}C\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH_2 \\ \qquad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

eines *Dimethyldiphenylguanidinosulfoharnstoffes* entsprechen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenylthiuret.

Entsprechend den oben erwähnten Beobachtungen durfte man erwarten, dass Phenylhydrazin aus dem Methylphenylthiuret erstens Schwefel und zweitens Methylanilin abspalten würde und dass sowohl für den Schwefel als für das Methylanilin ein oder zwei Phenylhydrazinreste eintreten sollten. Diese Annahme erweist sich auch als richtig; es wird sowohl Schwefel als auch Methylanilin, übrigens auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak abgespalten und es entstehen zwei organische Verbindungen.

Der Umstand, dass zwei verschiedene Körper entstehen, hat zunächst nichts Auffälliges, als man ja vielleicht erwarten dürfte, dass die Abspaltung von Schwefel einerseits und von Methylanilin andererseits einmal durch ein und dasselbe Mole-

kül Phenylhydrazin, das andere Mal durch zwei verschiedene Moleküle Phenylhydrazin bewirkt würde.

Um diese beiden Körper darzustellen, verfährt man folgendermassen: Ein Mol. salzsaures Methylphenylthiuret wird mit zwei Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung unter Rückflusskühlung gekocht. Es scheiden sich reichliche Mengen von Schwefel ab. Auch kann man die Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. Nach etwa zweistündigem Kochen ist die Reaction beendet; man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Schwefel ab und lässt die Lösung erkalten. Hierbei erstarrt das ganze Reactionsgemisch zu einem festen Krystallbrei. Man saugt scharf ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit verdünnter Salzsäure und verdünntem Alkohol und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. So gereinigt, stellt das Product schwach gelb gefärbte Nadeln dar und schmilzt bei 178°. Von diesem Körper soll später die Rede sein.

Um das zweite Reactionsproduct zu gewinnen, destillirt man die klare Mutterlauge mit Wasserdämpfen. Hierbei geht Phenylhydrazin, Methylanilin und Alkohol mit den Wasserdämpfen über. Von einigen ungelösten Harzen wird heiss abfiltrirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet ein gut krystallisirter Körper aus, der bei 234° schmilzt. Versetzt man die Mutterlauge mit Kalilauge, so kann leicht die Entwickelung von Ammoniak nachgewiesen werden.

Der Körper vom Schmelzp. 234°.

Eine Stickstoffbestimmung der Verbindung ergab folgende Werthe:

0,1265 g gaben 33,8 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_4S$	Gefunden
N	29,15	28,70

Nach dieser Stickstoffbestimmung sowohl, wie nach seinem Schmelzpunkte konnte der Körper mit der Verbindung, die in der I. Mittheilung neben anderen aus Phenylhydrazin und Per-

sulfcyansäure erhalten und als 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol angesprochen worden ist, identisch sein:

$$\begin{array}{c} S\text{—}S \\ | \quad | \\ S{=}C \quad C{=}NH \\ \diagdown \; \diagup \\ N \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5N\text{-}NH_2 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}N \\ | \quad \| \\ HS\text{-}C \quad C\text{-}NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup \\ N \end{array} + H_2S + S.$$

Nach der a. a. O. ausgesprochenen Auffassung hat in diesem Falle das Phenylhydrazin Schwefel und Schwefelwasserstoff abgespalten. Es lag nahe anzunehmen, dass im vorliegenden Falle Phenylhydrazin analog gewirkt, aber statt Schwefelwasserstoff Methylanilin abgespalten habe.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!\Big> N\text{-}\overset{S\text{—}S}{\overset{|\qquad|}{C:N\text{-}C}}:NH + C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 =$$

$$S + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!\Big> N\text{-}\overset{SH\quad HN\text{-}NH\text{-}C_6H_5}{\overset{|\qquad|}{C:N\text{-}C}}:NH = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!\Big> NH + \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}N \\ | \quad \| \\ HS\text{-}C \quad C\text{-}NH_2. \\ \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup \\ N \end{array}$$

Der endgültige Beweis dafür, dass dieser Körper vom Schmelzp. 244° mit dem in der I. Mittheilung beschriebenen *1-Phenyl-3-amido-5-thiotrazol* identisch ist, ergiebt sich daraus, dass der Körper mit Benzylchlorid und Alkali das 1-Phenyl-3-amido-5-thiobenzyltriazol liefert, das schon früher aus Phenylamidothiotriazol erhalten worden ist. Der Körper schmilzt, wie erwartet, bei 116,5° und hat die geforderte Zusammensetzung.

0,1194 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 26° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4S$	Gefunden
N	19,85	20,06

Der Körper vom Schmelzp. 178°.

Dieser Körper ist durch Einwirkung von zwei Mol. Phenylhydrazin auf ein Mol. Methylphenylthiuret entstanden. Nach den obigen Auseinandersetzungen konnte dabei ein Mol. Phe-

nylhydrazin Schwefel, das andere Mol. Methylanilin abgespalten haben und die ganze Reaction etwa nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\overset{C_6H_5}{\underset{CH_3}{>}}N\text{-}\overset{S\,-\!-}{\overset{|}{C}}:N\text{-}\overset{S}{\overset{|}{C}}:NH + 2\,C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}NH_2 =$$

$$S + C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\overset{SH}{\overset{|}{C}}:N\text{-}\overset{HN\text{-}NH\text{-}C_6H_5}{\overset{|}{C}}:NH + \overset{C_6H_5}{\underset{CH_3}{>}}NH.$$

Das Product vom Schmelzp. 178° entspricht aber nicht diesem Körper. Es hat vielmehr ein Stickstoffatom weniger und ein Schwefelatom mehr, als dem nach obiger Gleichung entstandenen Körper zukommt.

0,1355 g gaben 0,2642 CO_2 und 0,0506 H_2O.
0,0700 g „ 14 ccm Stickgas bei 21° und 746,5 mm Druck.
0,0950 g „ 0,1415 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5S_2$	Gefunden
C	53,00	53,18
H	4,73	4,15
N	22,08	22,16
S	20,19	20,45

Da bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenylthiuret Schwefelwasserstoff reichlich vorhanden ist (Einwirkung von Phenylhydrazin auf elementaren Schwefel) und da ferner eine Abspaltung von Ammoniak beobachtet worden ist, so kann man vielleicht annehmen, dass der nach obiger Gleichung entstandene Körper durch Schwefelwasserstoff in ein Dianildithiobiuret umgewandelt worden ist:

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\overset{HN\text{-}NH\text{-}C_6H_5}{\overset{|}{C}}:NH + H_2S = NH_3 + C_6H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\overset{HN\text{-}NH\text{-}C_6H_5}{\overset{|}{C}}:S$$

Dass dem Körper vom Schmelzp. 178° nicht die isomere Formel eines Diamidodiphenyldithiobiurets,

$$\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & & & S & & & & S & & & & \\
 & & & & \| & & & & \| & & & & \\
C_6H_5 & - & N & - & C & - & N & - & C & - & N & - & C_6H_5, \\
 & & | & & & & | & & & & | & & \\
 & & NH_2 & & & & H & & & & NH_2 & &
\end{array}$$

zukommt, lässt sich leicht beweisen, denn der Körper vom Schmelzp. 178° reagirt auch beim dauernden Erhitzen in alkoholischer Lösung nicht mit Benzaldehyd.

Auch der Formel einer anderen theoretisch möglichen Verbindung, nämlich die einer Dianilguanidodithiocarbaminsäure,

$$\begin{array}{l}
C_6H_5NH\text{-}NH \\
C_6H_5NH\text{-}NH
\end{array}\!\!\!> C : N\text{-}\overset{\overset{\large S}{\|}}{C}\text{-}SH,$$

ist wohl auszuschliessen, weil die Verbindung vom Schmelzpunkt 178° beständiger und nicht so sauer ist, wie eine solche Dithiocarbaminsäure sein dürfte.

Immerhin kann die Annahme, dass dem Körper vom Schmelzp. 178° die Formel eines Dianildithiobiuretes,

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & & & & & S & & & & S & & & & & & \\
 & & & & & & \| & & & & \| & & & & & & \\
C_6H_5 & - & N & - & N & - & C & - & N & - & C & - & N & - & N & - & C_6H_5, \\
 & & | & & | & & & & | & & & & | & & | & & \\
 & & H & & H & & & & H & & & & H & & H & &
\end{array}$$

zukommt, nur mit grosser Zurückhaltung gemacht werden und wird für das Folgende hauptsächlich deshalb aufrecht erhalten, weil sie alle die nachher zu beschreibenden Reactionen bisher am Einfachsten erklärt.

Gegen die Auffassung des Körpers als Dianildithiobiuret spricht bisher hauptsächlich die Beobachtung, dass er ungleich den anderen bekannten Dithiobiureten sich durch Jod in alkoholischer Lösung nicht oxydiren lässt.

Man könnte allerdings meinen, dass der Körper vom Schmelzp. 178° deshalb nicht oxydirbar sei, weil die Oxydation bei seiner Entstehung schon erfolgt ist, d. h. dass der Körper nicht der Formel eines Dianildithiobiuretes, sondern der eines Dianilthiuretes entspräche:

$$\begin{array}{c} S\text{---}S \\ C_6H_5\text{-}N\text{-}N\text{-}\overset{|}{C} : N\text{-}\overset{|}{C} : N\text{-}N\text{-}C_6H_5. \\ \begin{array}{ccc} | \; | & & | \\ H \, H & & H \end{array} \end{array}$$

Nach dieser Formel müsste der Thiuretkern bestehen geblieben sein. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass durch zweistündiges Kochen mit Phenylhydrazin der Thiuretkern unangegriffen bleibt. Gegen diese Thiuretformel spricht ferner noch, dass der Körper von Anilin selbst bei Wasserbadtemperatur nicht gespalten wird. Auch bildet er kein salzsaures Salz, was sonst bei anderen Thiureten der Fall ist.

Eine Reihe anderer noch weniger wahrscheinlicher Formeln soll hier nicht erörtert werden.

Einwirkung von Kalilauge auf Dianildithiobiuret.

Löst man das Dianildithiobiuret in kalter Kalilauge, so wird eine geringe Menge elementaren Schwefels abgespalten. Die Lösung ist stark roth gefärbt. Durch Salzsäure lässt sich aus der alkoholischen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein gelbroth gefärbter Körper ausfällen, der aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 177° zeigt. Dieser neue Körper ist, wie aus der Analyse hervorgeht, um ein Mol. Schwefelwasserstoff ärmer als das Dianildithiobiuret.

0,0656 g gaben 0,1868 CO_2 und 0,0390 H_2O.
0,0838 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 14° und 735 mm Druck.
0,1469 g „ 0,1230 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$	Gefunden
C	59,36	59,51
H	4,59	5,06
N	24,73	24,70
S	11,32	11,50

Die Schwefelwasserstoffabspaltung, die bei der Reaction beobachtet wurde, kann man in Anlehnung an die oben erwähnten Beobachtungen erklären, wenn man das Umwandlungsproduct als ein Triazolderivat auffasst:

$$C_6H_5N(H)\text{-}N(H)C(SH)\text{:}N\text{-}C(SH)\text{:}N\text{-}N(H)\text{-}C_6H_5 + 2\,KOH =$$

$$KSH + 2\,H_2O + C_6H_5N(H)\text{-}N(H)\text{-}C\langle\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\text{—}N\\ N\end{smallmatrix}\rangle C\text{·}SK.$$

Demnach wäre der neue Körper ein *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol.*

Oxydation des 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazols.

Kocht man das Dianildithiobiuret in alkalischer Lösung, ohne vorher vom abgespaltenen Schwefel abzufiltriren, längere Zeit (ein bis zwei Stunden) unter Rückflusskühlung, so färbt sich die Lösung immer intensiver rothbraun. Aus dieser stark gefärbten Lösung lässt sich mit Salzsäure ein Körper ausfällen, der mit dem 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol nicht identisch ist. Letzteres schmilzt bei 177°, der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 218°. Filtrirt man aber vor dem Kochen vom ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhält man auch nach dem Kochen nur den Körper vom Schmelzp. 177°. Hierdurch ist bewiesen, dass sich der bei 177° schmelzende Körper durch das Kochen mit Schwefel in Kalilauge verändert hat, und zwar ist durch Oxydation der Körper vom Schmelzp. 218° entstanden.

0,1130 g gaben 0,2478 CO_2 und 0,0488 H_2O.
0,1005 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 23° und 745,5 mm Druck.
0,0766 g „ 0,0651 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5S$	Gefunden
C	59,79	59,61
H	3,92	4,79
N	24,90	24,63
S	11,39	11,67

Dass der Bildung der Verbindung vom Schmelzp. 218° eine Oxydation zu Grunde liegt, geht aus folgendem Versuche

hervor. Zu einer alkoholischen Lösung des 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazols wurde eine alkoholische Jodlösung zugesetzt, und zwar so lange, bis mit Stärkelösung ein geringer Ueberschuss von Jod constatirt werden konnte. Aus dieser Lösung liess sich ein Körper isoliren, der nach dem Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol auch den Schmelzpunkt 218° zeigt und nach Eigenschaften und Analyse mit dem durch Kochen mit Schwefel und Kalilauge gewonnenen Körper identisch ist.

0,0965 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 15° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5S$	Gefunden
N	24,90	24,66

Es wäre jetzt noch festzustellen, an welcher Stelle im Molekül die Oxydation stattgefunden hat. Man könnte zunächst annehmen, dass durch die Oxydation zwei Mol. nach Abspaltung je eines Atoms Wasserstoff sich zu einem Disulfid vereinigt hätten. Gegen diese Annahme aber spricht die Beobachtung, dass das Oxydationsproduct sich in Kalilauge löst und aus dieser Lösung mit Salzsäure unverändert wieder ausgefällt wird.

Die zweite Möglichkeit ist die, dass durch die Oxydation aus der -N-N-Gruppe (beide N mit H) eine Azogruppe, mithin aus dem 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol ein *1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol* entstanden ist, wofür die intensiv braunrothe Farbe des Körpers spricht:

```
       C6H5N——N                       C6H5-N——N
           |  ‖                            |   |
C6H5-N-N-C   C-SH   ——>   C6H5N:N-C    C-SH .
     | |    \ /                       \ /
     H H     N                         N
```

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dianildithiobiuret.

Auch durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird das Dianildithiobiuret verändert und verliert dabei Schwefel. Löst man Dianildithiobiuret in der Wärme in nicht zu viel

Essigsäureanhydrid und kocht einige Zeit, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung Schwefel aus. Die von diesem abfiltrirte klare Lösung in Wasser gegossen, scheidet eine gelbe harzige Masse ab, die bei Neutralisation der Flüssigkeit mit Soda fest wird. Den neuen Körper löst man in wenig Alkohol, woraus er nach einigem Stehen in kleinen, gelben Krystallen wieder ausfällt. Nach dem Umkrystallisiren zeigt er den Schmelzp. 218°.

0,1429 g gaben 0,3095 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1360 g „ 32,1 ccm Stickgas bei 30° und 744 mm Druck.
0,1258 g „ 0,1027 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5S$	Gefunden
C	59,36	59,07
H	4,59	4,63
N	24,73	24,93
S	11,32	11,21

Obwohl der mit Essigsäureanhydrid erhaltene Körper denselben Schmelzpunkt zeigt wie der, der durch die Einwirkung von kochender Kalilauge dargestellt worden ist, und auch bei der Analyse dieselben Werte liefert, ist er dennoch mit jenem Körper nicht identisch. Denn erstens gaben beide Körper vom Schmelzp. 218° mit einander vermischt eine Schmelzpunktsdepression von 23° und zweitens unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen kochende Alkalien. Der Körper, welcher oben als 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol bezeichnet worden ist, löst sich in kochender KOH und wird aus der Lösung mit Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Der neue Körper aber, welcher mit Hülfe von Essigsäureanhydrid erhalten worden ist, löst sich zwar auch in KOH, wird aber durch Kochen dieser Lösung verändert; Salzsäure fällt nun nicht mehr eine Verbindung vom Schmelzp. 218°, sondern eine vom Schmelzpunkt 177° aus, welche wir oben als 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol bezeichnet haben.

Zur Aufklärung dieser verwickelten Beziehungen werden noch weitere Untersuchungen nothwendig sein. Es könnte

sich bei diesen drei Stoffen um drei verschiedene Oxydationsstufen oder um isomere in einander überführbare Verbindungen handeln.

Einwirkung von Salzsäure auf Dianildithiobiuret.

Das Dianildithiobiuret wird durch kochende Salzsäure schnell zersetzt unter Bildung von zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine aus der salzsauren Lösung mit Kalilauge ausgefällt werden kann, also basischer Natur ist, der zweite aber bei nicht zu langem Kochen ungelöst zurückbleibt. Dieser zweite Körper ist stark roth gefärbt. Er erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Oxydationsproducte, nämlich dem *1-Phenyl-3-thio-5-benzolazotriazol.* Eine Mischung dieser Körper zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Um nun den bei der Reaction entstehenden basischen Körper zu isoliren, wird das Dianildithiobiuret mit mässig concentrirter Salzsäure so lange gekocht, bis der grösste Teil in Lösung gegangen ist. Von dem Rückstande wird abfiltrirt und die Lösung nach dem Erkalten alkalisch gemacht. Der neue Körper scheidet sich in Flocken aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser aus viel Wasser umkrystallisiert werden. Das reine Product stellt farblose Nadeln dar und schmilzt bei 180,5°. Die Analyse dieses Körpers ergab, dass er die gleiche empirische Zuzammensetzung besitzt wie das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol, also auch ein Mol. Schwefelwasserstoff weniger hat, als das Dianildithiobiuret.

0,1163 g gaben 0,2520 CO_2 und 0,0528 H_2O.
0,1148 g „ 26,3 ccm Stickgas bei 22° und 732 mm Druck.
0,1173 g „ 0,0955 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5S$	Gefunden
C	59,36	59,10
H	4,59	5,04
N	24,74	24,85
S	11,31	11,19

So ist also die Einwirkung von Salzsäure der Einwirkung von Kalilauge auf das Dianildithiobiuret gleich darin, dass in beiden Fällen aus dem Dianildithiobiuret Schwefelwasserstoff abgespalten wird, und dass die Endproducte in beiden Fällen gleich zusammengesetzt sind. Die beiden Reactionen unterscheiden sich aber darin, dass die Endproducte trotz gleicher Zusammensetzung nicht identisch sind, denn das Endproduct der Alkaliwirkung hat schwach saure, das der Salzsäurewirkung deutlich basische Eigenschaften. So könnte man vielleicht annehmen, dass die erste Phase der Reaction die Abspaltung von Schwefelwasserstoff sei:

```
            S   S                                   C6H5-N —NH
            ‖   ‖                                        |    |
C6H5N-N-C-N-C-N-NC6H5  ⟶  H2S + C6H5N-N-C     C=S.
      | |    |   | |                                | |    \ /
      H H    H   H H                                H H     N
```

Diese Annahme ist aber zu verwerfen, denn in diesem Falle müsste bei der ersten Phase der Reaction das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol entstehen. Tatsächlich hat sich aber gezeigt, dass sich das letztere ebenso wenig wie der Körper vom Schmelzpunkt 218° durch Kochen mit Salzsäure in die Base verwandeln lässt.

So sind wir also zu der Annahme gezwungen, dass durch die Salzsäure zuerst eine teilweise Umlagerung des Dianildithiobiurets erfolgt,

```
           S   S                                    S   S
           ‖   ‖                                    ‖   ‖
C6H5N-N-C-N-C-N-N-C6H5  ⟶  H2N-C6H4N-C-N-C-N-N-C6H5 ,
     | |    |   | |                           |    |   | |
     H H    H   H H                           H    H   H H
```

und dass dieser umgelagerte Körper durch die weitere Einwirkung von Salzsäure ein Mol. Schwefelwasserstoff verliert,

```
               S   S                                        C6H5-N——NH
               ‖   ‖                                             |     |
H2N-C6H4-N-C-N-C-N-N-C6H5  ⟶  H2S + NH2-C6H4-N=C     C=S.
         |    |   | |                                        \   /
         H    H   H H                                          N
                                                               |
                                                               H
```

Die Eigenschaften der neuen Verbindung, welche als *1-Phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazol* bezeichnet werden möge, stimmen mit dieser Formel sehr gut überein.

Diacetyl-1-phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazol.

Erwärmt man das 1-Phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazol mit wenig Essigsäureanhydrid, so löst es sich darin auf. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsgemisch in Wasser und neutralisirt mit Soda. Hierbei fällt ein Körper aus, der aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln darstellt und bei 106° schmilzt. Bei dieser Reaction sind, wie die Analyse zeigt, zwei Acetyle in das Molekül eingetreten,

```
         C6H5-N —— NH                 C6H5-N —— N-COCH3
              |     |                      |     |
NH2C6H4-N=C       C=S    —→      C6H4N-C       C=S
              \   /                |      \   /
               N                   NH       N
               |                   |        |
               H                CO-CH3      H
```

0,1041 g gaben 0,2242 CO_2 und 0,0472 H_2O.
0,0929 g „ 16 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.
0,1204 g „ 0,0768 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_5SO_2$	Gefunden
C	85,85	58,74
H	4,63	5,03
N	19,08	19,05
S	8,72	8,75
O	8,72	—

Dibenzal-1-phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazol.

Eine alkoholische Lösung von 1-Phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazol wird mit Benzaldehyd einige Zeit unter Rückflusskühlung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 195° zeigt. Bei der Bildung dieses neuen Körpers haben zwei Mol. Benzaldehyd mitgewirkt, das heisst es sind zweimal Benzalgruppen in den Körper eingetreten.

0,1013 g gaben 0,2715 CO_2 und 0,0418 H_2O.
0,1018 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 16,5° und 739 mm Druck.
0,1033 g „ 0,0500 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5S$	Gefunden
C	73,20	73,09
H	4,57	4,58
N	15,25	15,25
S	6,97	6,65

Der Eintritt zweier Benzalgruppen in das Molekül des 1-Phenyl-3-thio-5-amidophenylamidotriazols kann wohl folgendermassen formulirt werden:

```
C6H5-N——NH                        C6H5-N——N\
     |    |                             |    |  \
C6H5-N=C  C=S      ——>        C6H5-N=C   C=S  >CHC6H5 .
|       \/                    |       \/    /
NH2      N                    |        N---
         |                    N:CH-C6H5
         H
```

Eine Benzalgruppe hätte sich in diesem Falle mit der primären Aminogruppe condensirt, das andere aber wäre für Imidstickstoff in das Molekül des Guanazols eingetreten. Pellizzari und Roncagliolo haben aber gezeigt[15]), dass der Imidstickstoff der Guanazole gegen Benzal ausgetauscht wird.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenyldithiobiuret.

Im Anschluss an die Versuche, welche mit Phenylhydrazin und Methylphenylthiuret angestellt worden sind, wurde dann weiter auch die Condensation von Methylphenyldithiobiuret mit Phenylhydrazin untersucht. Beim Kochen des genannten Dithiobiuretes in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin wird kein elementarer Schwefel abgespalten, dass aber eine Reaction eintritt, zeigt sich durch die starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak. Die Untersuchung der Producte ergab, dass sich bei der Reaction zwei Körper bilden und zwar 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol und 1-Phenyl-3,5-di-

[15]) Gazz. chim. ital. **31**, I, 481 (1901).

thiotriazol, die beide schon von Fromm und Schneider aus Persulfocyansäure und Phenylhydrazin erhalten wurden. Also auch hier ist wieder Methylanilin von Phenylhydrazin verdrängt worden.

Die Gleichungen, nach denen die Reaction verläuft, sind folgende:

I.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}\overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}}:N\text{-}\overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}}:NH + C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2S + \begin{matrix} C_6H_5\text{-}N & \!\!\text{——}\!\! & N \\ | & & \| \\ HS\text{-}C & & C\text{-}NH_2 \\ & \diagdown\!\!\diagup & \\ & N & \end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}\overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}}:N\text{-}\overset{\displaystyle SH}{\overset{|}{C}}:NH + C_6H_5NH\text{-}NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3 + \begin{matrix} C_6H_5\text{-}N & \!\!\text{——}\!\! & N \\ | & & \| \\ HS\text{-}C & & C\text{-}SH. \\ & \diagdown\!\!\diagup & \\ & N & \end{matrix}$$

Ausführung der Reaction. 20 g Methylphenyldithiobiuret wurden mit 20 g Phenylhydrazin in Alkohol gelöst und unter Rückflusskühlung gekocht. Um die Reaction ganz zu Ende zu führen, muss man gegen zwei Stunden kochen. Ist nicht alles in Reaction getreten, so trübt sich die Lösung beim Erkalten und es scheidet sich unverändertes Ausgangsmaterial aus, im anderen Falle bleibt die Lösung klar. Um aus dieser Lösung das überschüssige Phenylhydrazin und das abgespaltene Methylanilin zu entfernen, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Die heisse wässrige Lösung wird von etwas unlöslichem Harz abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich 1-Phenyl-3-amido-5-thiotriazol aus, das aus wenig Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 244° zeigt, der auch von Fromm und Schneider angegeben ist.

0,1009 g gaben 25,8 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_8S$	Gefunden
N	29,21	29,27

Um die Identität dieses Körpers mit dem von Fromm und Schneider dargestellten zu beweisen, wurde er in die Benzylverbindung übergeführt, die den Schmelzp. 106° besitzt, den Fromm und Schneider angeben.

Um den zweiten Körper zu gewinnen, versetzt man die wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure. Es fällt das *1-Phenyl-3,5-dithiotriazol* vom Schmelzp. 193° aus.

0,1519 g gaben 27 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7N_3S_2$	Gefunden
N	20,10	20,46

Auch dieser Körper wurde in die Dibenzylverbindung übergeführt, die den von Fromm und Schneider angegebenen Schmelzp. 69,5° zeigte.

Ueber die Oxydationsproducte des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols;

gemeinsam mit *H. Baumhauer*.

In der I. Mittheilung ist gezeigt worden[14]), dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Persulfocyansäure unter anderen Stoffen *1-Phenyl-3,5-dithiotriazol* vom Schmelzp. 193° entsteht, dass diese Verbindung sich zweimal am Schwefel benzyliren lässt und dass sie bei der Oxydation ein *Oxydationsproduct* vom Schmelzp. 181° liefert.

Acree und Willcox haben durch Einwirkung von Natronlauge auf α-Thioncarbäthoxyphenyl-3-thiosemicarbazid einen Körper erhalten[15]), den sie gleichfalls als *1-Phenyl-3,5-dithio-*

[14]) Diese Annalen **348**, 174.

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 184.

triazol ansprechen, der aber augenscheinlich mit dem eben erwähnten *Oxydationsproducte* identisch ist, da er bei 181° schmilzt.

Acree und Willcox haben die Verbindung vom Schmelzpunkt 181° in Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt und gefunden, dass sie nur ein Aeq. Alkali zur Absättigung gebraucht.

Es wäre nun möglich, dass das Oxydationsproduct (Disulfid) wie eine einbasische, das Ausgangsmaterial (zweiwerthiges Mercaptan) wie eine zweibasische Säure functionirt. Deshalb haben wir das 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol vom Schmelzp. 198° gleichfalls in Gegenwart vom Phenolphtaleïn titrirt. Die Substanz lässt sich nicht scharf titriren. 0,1 g verbrauchten zur Neutralisation 5,8 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge; als einbasische Säure hätte sie 4,8 ccm verbrauchen müssen. Bei dieser Titration in der Kälte verhält sich unser Dithiotriazol also so, als entspräche es der Formel

```
C6H5N——NH
    |    |
  HSC    CS .
     \\ /
      N
```

Erhitzt man aber das Dithiotriazol mit Benzylchlorid und Natronlauge, so wird es *zwei* Mal am Schwefel benzylirt, verhält sich also entsprechend der Formel

```
C6H5N ——— N
    |     ||
  HSC     CSH .
     \\ /
      N
```

Oxydation des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols.

Die in der I. Mittheilung[16]) gemachten Angaben über die Oxydation des Dithiotriazols bedürfen der Berichtigung und Ergänzung. Bei der Oxydation mittelst Jod entstehen zwei Oxydationsproducte, von denen eines bei den früheren Angaben übersehen wurde.

---

[16]) Diese Annalen **348**, 195.

Darstellung des ersten Oxydationsproductes.

Zu einer heissen alkoholischen Lösung von 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol giebt man tropfenweise eine alkoholische Jodlösung und zwar so lange, bis die Flüssigkeit eben nicht mehr entfärbt wird. Beim Abkühlen erstarrt das Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol kann der Körper in schönen, weissen Krystallen erhalten werden. Er schmilzt bei 181°. Dies ist die Verbindung, welche in der I. Mittheilung beschrieben worden ist. Zur Darstellung dieses Stoffes ist aber weniger Jod erforderlich, als früher angegeben worden ist, auch enthält die damals angeführte Molekulargewichtsbestimmung einen Fehler.

Leider ist es nicht möglich scharf zu bestimmen, wieviel Jod zu dieser Oxydation nothwendig ist, da der Endpunkt der Reaction nicht scharf zu erkennen ist. Immerhin ergaben die Versuche, dass auf ein Mol. Phenyldithiotriazol ein Atom Jod oder etwas mehr verbraucht wird, jedenfalls aber nicht zwei Atome.

So kann man wohl annehmen, dass diese Oxydation entweder nach der folgenden Gleichung verlaufen ist:

```
   C6H5-N——N              C6H5-N——N      C6H5-N——N
2       |   ‖                  |   ‖          |   ‖
   HS-C   C-SH + 2 J  =   HS-C   C—S—S—C   C-SH + 2 HJ,
      \\ /                    \\ /          \\ /
       N                       N             N
```

oder nach dieser Gleichung:

```
      C6H5-N——N
3          |   ‖
      HS-C   C-SH + 4 J =
         \\ /
          N

C6H5-N——N     C6H5-N——N     C6H5-N——N
     |   ‖         |   ‖         |   ‖
HS-C   C—S—S—C   C—S—S—C   C-SH + 4 HJ.
   \\ /          \\ /          \\ /
    N             N             N
```

Im ersten Falle müssten auf ein Mol. Phenyldithiotriazol ein Atom Jod, im letzteren Falle auf ein Mol. Triazol $1^1/_3$ Atom Jod verbraucht werden.

0,1594 g gaben 0,2706 CO_2 und 0,0556 H_2O.
0,1455 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 14° und 735 mm Druck.
0,1165 g „ 0,2613 $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{16}H_{12}N_6S_4$	$C_{24}H_{17}N_9S_6$	
C	46,15	46,23	46,29
H	2,89	2,73	3,87
N	20,19	20,22	20,15
S	30,77	30,82	30,79

Die Analyse ist, wie auch vorauszusehen war, keineswegs geeignet zu entscheiden, ob der Körper dimolekular ist oder trimolekular. Eher wäre dazu eine Molekulargewichtsbestimmung geeignet.

0,3465 g in 10 g Naphtalin vom Schmelzp. 79,47° ergaben die Depression 0,39°.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_9S_6$	Gefunden
Molgew.	623	622

Diese Molekulargewichtsbestimmung spricht allerdings sehr dafür, dass der Körper trimolekular ist, also nach der zweiten oben angeführten Gleichung entstanden sei. Immerhin kann gegen diese Bestimmung eingewendet werden, dass ein Körper mit zwei freien Sulfhydrylen in Naphtalin anormale Werthe geben könnte. Wir sind trotzdem geneigt, diesen Körper für trimolekular zu halten, weil das höhere Oxydationsproduct zweifellos trimolekular ist.

Darstellung des zweiten Oxydationsproductes.

Um das zweite Oxydationsproduct zu gewinnen, lässt man zu der heissen Lösung des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols oder des eben beschriebenen Oxydationsproductes so lange tropfenweise Jodlösung zufliessen, bis ein Ueberschuss von Jod mittelst Stärkelösung nachgewiesen werden kann. Hier ist das Ende der Reaction absolut scharf zu erkennen und hier kann man feststellen, dass zwei Atome Jod auf ein Mol. Triazol verbraucht werden, nur entsteht dabei nicht der Körper vom Schmelz-

punkt 181°, sondern ein Körper vom Schmelzp. 163° — die Lösung färbt sich dunkelroth. Der neue Körper, der sich beim Erkalten leicht ausscheidet, ist in Alkohol nicht mehr löslich. Um ihn umzukrystallisiren, löst man ihn am besten in wenig Chloroform und fällt ihn dann durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol wieder aus. So gereinigt hat er den Schmelzp. 163°.

```
          C6H5-N——N
      3        |    ‖
          HS-C    C-SH  + 6 J  =
               \\ /
                N

          C6H5-N——N       C6H5-N——N       C6H5-N——N
               |    ‖          |    ‖          |    ‖
6 HJ +    S-C    C—S—S—C    C—S—S—C    C-S .
       |     \\ /            \\ /            \\ /     |
       |      N              N              N      |
       |___________________________________________|
```

0,1600 g gaben 0,2736 CO_2 und 0,0560 H_2O.
0,1020 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.
0,1422 g „ 0,3180 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{24}H_{15}N_9S_6$	Gefunden
C	46,37	46,63
H	2,42	3,46
N	20,30	20,59
S	30,90	30,71

Die Molekulargewichtsbestimmung beweist, dass dieser Körper in der That trimolekular ist und gegen diese Molekulargewichtsbestimmung sind die oben erwähnten Einwände nicht mehr vorzubringen.

0,1235 g in 10 g Naphtalin vom Schmelzp. 79,45° ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,13°.

	Berechnet für $C_{24}H_{15}N_9S_6$	Gefunden
Molgew.	621	665

Spaltung der Oxydationsproducte mittelst Kalilauge.

Es steht fest, dass die Disulfide, deren benachbarte *Doppelbindungen offenen Ketten* angehören, durch Alkalien unter Abscheidung elementaren Schwefels gespalten werden.

Ueber die Spaltung von Disulfiden, deren benachbarte *Doppelbindungen beständigen Ringen* angehören. ist nur wenig bekannt. Schiller und Otto[17]) geben an, dass Phenyldisulfid durch Alkali in Mercaptan und Sulfinsäure gespalten wird:

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 4\,KOH = 3\,C_6H_5SK + C_6H_5SO_2K + 2\,H_2O.$$

Etwas Aehnliches hat Busch[18]) bei den Dithiobiazolondisulfiden beobachtet.

Auch die Oxydationsproducte (Disulfide) des Phenyldithiotriazols werden durch Alkalien leicht gespalten. Beide Oxydationsproducte liefern dabei dieselben Producte. Die Hauptmenge der Oxydationsproducte wird dabei in das Ausgangsmaterial, das *Phenyldithiotriazol*, zurückverwandelt, also reducirt. Bei der Suche nach dem bei dieser Reduction entstandenen Oxydationsproducte trafen wir auf geringe Mengen eines Stoffes, welcher einstweilen als *1-Phenyl-3-(oder 5-)monothiotriazol* aufgefasst werden möge.

1-Phenyl-3-(oder 5-)thiotriazol.

Um die Spaltung auszuführen, löst man die Oxydationsproducte in Kalilauge und erwärmt einige Zeit. Dann fällt man noch in der Wärme mit concentrirter Salzsäure das *1-Phenyl-3,5-dithiotriazol* aus. Dass dieser Körper mit dem Ausgangsmaterial identisch ist, wird dadurch bewiesen, dass er wie dieses bei 193° schmilzt und sich gerade wie dieses mit Jod oxydiren lässt. Aus der Mutterlauge kann durch Ausschütteln mit Aether ein zweites Spaltungsproduct gewonnen werden, aber nur in sehr geringer Ausbeute. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Körper lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen, farblosen Nadeln erhalten und zeigt den Schmelzp. 178°.

Auch dieses zweite Spaltungsproduct ist ein Reductionsproduct und zwar enthält es ein Atom Schwefel weniger als

---

[17]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1637.

[18]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2150.



das Ausgangsmaterial. Da nun bei weiterem Untersuchen der Mutterlauge kein Oxydationsproduct gefunden wurde, so muss man wohl annehmen, dass der abgespaltene Schwefel bei der Bildung der beiden Oxydationsproducte oxydirt wird. Die Structurformel des zweiten Spaltungsproductes liess sich noch nicht feststellen. Aus der Analyse geht die empirische Formel $C_8H_7N_3S$ hervor. Da der Triazolring, wie aus vielen Versuchen hervorgeht, sehr beständig ist, kann man den neuen Körper vielleicht als *1-Phenyl-3(oder 5-)thiotriazol* ansprechen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}NH \\ | \quad\quad \| \\ H\text{-}C \quad C{=}S \\ \diagdown \; \diagup \\ N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}N \\ | \quad\quad \| \\ S{=}C \quad C\text{-}H. \\ \diagdown \; \diagup \\ N \\ | \\ H \end{array}$$

0,1272 g gaben 0,2520 CO_2 und 0,0554 H_2O.
0,1515 g „ 31,1 ccm Stickgas bei 17° und 756,5 mm Druck.
0,1185 g „ 0,1585 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_7N_3S$	Gefunden
C	54,24	54,03
H	3,95	4,83
N	23,73	23,50
S	18,08	18,36

Wenn der neue Körper einer der eben erwähnten Formeln entspricht, so sollte er in einer tautomeren Form, welche ein Sulfhydryl enthält, auftreten können. Der Versuch, ein solches Sulfhydryl durch Oxydation mittelst Jod nachzuweisen, fällt negativ aus. Man muss daraus wohl schliessen, dass der neue Körper in der alkoholischen Lösung nicht in der tautomeren Form reagirt. Durch Auflösen in Alkali kann der Körper aber dennoch in die tautomere Alkaliverbindung

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}N \\ | \quad\quad \| \\ H\text{-}C \quad C\text{-}SNa \\ \diagdown \; \diagup \\ N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}N\text{—}N \\ | \quad\quad \| \\ NaS\text{-}C \quad C\text{-}H \\ \diagdown \; \diagup \\ N \end{array}$$

übergeführt werden, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

1-Phenyl-3-(oder 5-)thiobenzyltriazol.

Löst man das 1-Phenyl-3-(oder 5-)thiotriazol in Natronlauge und versetzt mit Benzylchlorid und so viel Alkohol, dass gerade eine klare Lösung entsteht, so scheidet sich schon nach kurzem Erwärmen ein öliges Product aus. Um von überschüssigem Benzylchlorid zu befreien, wird das Reactionsgemisch mit Wasserdämpfen destillirt, wobei der neue Körper im Rückstande verbleibend krystallinisch erstarrt. Aus wenig Alkohol umkrystallisirt zeigt das 1-Phenyl-3-(oder 5-)thiobenzyltriazol den Schmelzp. 64°.

0,0999 g gaben 0,2480 CO_2 und 0,0415 H_2O.
0,1091 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,1416 g „ 0,1287 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$	Gefunden
C	67,41	67,70
H	4,86	4,61
N	15,73	16,00
S	11,99	12,28

Ueber einige neue Dithiobiurete und deren Derivate;
gemeinsam mit *A. Weller.*

β-Naphtyldithiobiuret, $C_{12}H_{11}N_3S_2$.

100 g Persulfocyansäure werden mit 150 g β-Naphtylamin im Oelbade auf 120—130° erhitzt. Die Masse verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann wieder, man saugt ab, wäscht mit etwas verdünntem Alkohol nach und löst den Rückstand in verdünnter kalter Natronlauge. Ungelöst bleiben Schwefel und Thioharnstoff. Man filtrirt und fällt mit verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag wird aus Eisessig krystallisirt. Weisses Pulver vom Schmelzp. 245°.

0,1239 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 22° und 737 mm Druck.
0,1319 g „ 0,2657 CO_2 und 0,0507 H_2O.
0,1466 g „ 0,2595 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2S_2$	Gefunden
N	16,09	15,78
C	55,17	54,94
H	4,22	4,31
S	24,52	24,31

Dimethylamidophenyldithiobiuretchlorhydrat, $C_{10}H_{15}N_4S_2Cl$.

100 g Amidodimethylanilinsulfat werden mit überschüssiger 10-procentiger Natronlauge veesetzt und die freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der abgehobenen und getrockneten Benzollösung des Amidodimethylanilins giebt man die berechnete Menge von 60 g Persulfocyansäure hinzu. Man destillirt nun das Benzol ab und erhitzt das Gemisch im offenen Kolben so lange, bis es vollkommen erstarrt.

Das Rohproduct wird dann mit 5—10-procentiger Natronlauge behandelt, in der es sich, wie alle Dithiobiurete, vermöge ihres schwach sauren Charakters auflöst. In Folge der an der Reaction unbetheiligten Dimethylamidogruppe hat dieses Dithiobiuret noch schwach basische Eigenschaften, welche den bisher beschriebenen Dithiobiureten nicht zukommen. Es ist darum im Stande, mit Säuren Salze zu bilden. Fällt man daher aus der alkalischen Lösung das Dimethylamidophenyldithiobiuret mit Salzsäure aus, so erhält man nicht das freie Dithiobiuret, wie in den früher beschriebenen Fällen, sondern sein salzsaures Salz. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man feine, weisse Nadeln; Schmelzp. 205°.

0,1403 g gaben 24,7 ccm Stickgas bei 25° und 741 mm Druck.
0,1425 g „ 0,2315 $BaSO_4$ und 0,0703 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}N_4S_2Cl$	Gefunden
N	19,28	19,04
S	22,03	22,31
Cl	12,22	12,20

Dimethylamidophenyldithiobiuret, $C_{10}H_{14}N_4S_2$.

Da das Dimethylamidophenyldithiobiuret nur eine ganz schwache Base ist, so zerfällt sein salzsaures Salz schon beim Kochen mit Wasser in die freie Base und Salzsäure. Beim Erkalten fällt aus der wässrigen Lösung das freie Dimethylamidophenyldithiobiuret als gelbes Pulver aus. Dieser Stoff bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine, gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 168—169°.

0,1722 g gaben 0,2967 CO_2 und 0,0906 H_2O.
0,1372 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 26° und 745 mm Druck.
0,1292 g „ 0,2356 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4S_2$	Gefunden
C	47,24	46,99
H	5,51	5,90
N	22,05	21,76
S	25,20	25,04

Alle Dithiobiurete lassen sich unter Verlust zweier Wasserstoffatome zu Thiureten (Disulfide) oxydiren. Die Dithiobiurete sind schwach saurer, die Thiurete basischer Natur.

β-Naphtylthiuretchlorhydrat, $C_{12}H_{10}N_3S_2Cl$.

β-Naphtyldithiobiuret wird mit Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure gekocht, bis es in Lösung geht. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Chlorhydrat aus. Man krystallisirt aus verdünnter Salzsäure um und erhält einen Stoff, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt.

0,1391 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 28° und 742 mm Druck.
0,1232 g „ 0,1973 $BaSO_4$.
0,1523 g „ 0,0735 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3S_2Cl$	Gefunden
N	14,21	14,01
S	21,66	22,00
Cl	12,02	11,93

Dimethylamidophenylthiuretdijodhydrat, $C_{12}H_{20}N_4S_2J_2O$.

Bei der Oxydation des Dimethylamidophenyldithiobiurets mit Eisenchlorid kommt man zu keinem krystallisirten Salz des Thiurets. Mit Jod in alkoholischer Lösung kann man aber leicht ein jodwasserstoffsaures Salz des Dimethylamidophenylthiurets erhalten.

3 g Dimethylamidophenyldithiobiuret werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und allmählich mit etwa 3 g Jod versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln (Warzenform) und zersetzt sich bei 175°. Die Analysen zeigen, dass ein Salz mit zwei Mol. Jodwasserstoff und einem Mol. Krystallalkohol vorliegt.

Alle bisher beschriebenen Thiurete bildeten Salze nur mit einem Aequivalent Säure. Es war vorauszusehen, dass das neue Thiuret zwei Aequivalente Säure binden würde, da ja schon das Ausgangsmaterial eine einsäurige Base war.

Trocknet man die Substanz in Trockenschranke oder in einem evacuirten Exsiccator, so geht ein Theil des Krystallalkohols fort. Presst man jedoch den Körper nur auf einem Thonteller ab und trocknet ihn zwei Stunden lang in einem nicht evacuirten Exsiccator, so behält er sein Mol. Krystallalkohol. Da ein alkoholfreies Product, wie eben erwähnt, nicht zu erhalten ist, so musste der Körper mit dem Krystallalkohol analysirt werden.

0,1634 g gaben 0,1535 CO_2 und 0,0633 H_2O.
0,1593 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 26° und 746 mm Druck.
0,1592 g „ 0,1308 $BaSO_4$ und 0,1358 AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}N_4S_2J_2O$	Gefunden
C	26,04	25,62
H	3,62	4,34
N	10,13	9,93
S	11,57	11,28
J	45,75	45,98

Bildung von Cyanamiden.

Lässt man auf Phenyldithiobiuret[19]) Benzylchlorid und Natronlauge einwirken, so erfolgt eigenthümlicherweise eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Das Product dieser Reaction ist ein am Schwefel benzylirtes Derivat des Cyanamids, nämlich Phenyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid. Auch die beiden oben erwähnten neuen Dithiobiurete unterliegen der gleichen Reaction. In beiden Fällen entstehen die am Schwefel benzylirten Cyanamide.

β-Naphtyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{19}H_{15}N_3S$.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7N{=}\underset{}{\overset{SH}{\overset{|}{C}}}\text{-NH-}\overset{SH}{\overset{|}{C}}{=}NH + 3\,NaOH + 3\,C_7H_7Cl =$$

$$C_{10}H_7N{=}\overset{SC_7H_7}{\overset{|}{C}}\text{-NH-}C{\equiv}N + (C_7H_7)_2S + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

10 g β-Naphtyldithiobiuret (ein Molgew.) und 15 g Benzylchlorid (drei Molgew.) werden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Hierzu fügt man 4,6 g Natronlauge (drei Molgew.) und kocht eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler. Dabei scheidet sich Benzylsulfid ab. Man filtrirt von diesem ab und versetzt die Lösung mit soviel Wasser, dass das überschüssige Benzylchlorid gerade noch in Lösung bleibt. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das neue Product aus. Es wird scharf abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Blättchen. Schmelzp. 201°.

0,1333 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 25° und 739 mm Druck.
0,1416 g „ 0,1023 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3S$	Gefunden
N	13,25	13,51
S	10,10	9,92

---

[19]) Fromm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1302.

Dimethylamidophenyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{17}H_{18}N_4S$.

3 g Dimethylamidophenyldithiobiuret (ein Molgew.) und 4,5 g Benzylchlorid (drei Molgew.) werden in Alkohol gelöst und 1,9 g Natronlauge (drei Molgew.) hinzugegeben. Man kocht eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler und versetzt dann die Lösung mit verdünnter Salzsäure. Das neue Benzylcyanamid bildet ein salzsaures Salz, welches in Lösung geht, während überschüssiges Benzylchlorid und Benzylsulfid ausfallen. Man entfernt dann die ausgeschiedenen Producte durch Schütteln mit Aether und neutralisirt die salzsaure Lösung mit Ammoniumcarbonat. Hierdurch wird die freie Base ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das neue Cyanamid in feinen, glänzend weissen Nadeln und zeigt den Schmelzp. 193°.

0,1794 g gaben 0,4315 CO_2 und 0,0936 H_2O.
0,1429 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 26° und 742 mm Druck.
0,1442 g „ 0,1048 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4S$	Gefunden
C	65,81	65,60
H	5,81	5,85
N	18,06	17,79
S	10,32	9,98

Die Cyanamidbildung mittelst Benzylchlorid und Natronlauge ist also eine typische Reaction der Dithiobiurete.

Tursini[20]) hat nun auf p-Tolyldithiobiuret Jodäthyl und Ammoniak einwirken lassen und so ein Monoäthyl-p-tolyldithiobiuret erhalten:

$$CH_3C_6H_4N{=}\underset{}{\overset{SH}{\overset{|}{C}}}\text{-}NH\text{-}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2 + NH_3 + C_2H_5J =$$

$$CH_3C_6H_4N{=}\overset{SC_2H_5}{\overset{|}{C}}\text{—}NH\text{—}\overset{S}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2 + NH_4J.$$

In diesem Falle wurde also kein Schwefelwasserstoff abgespalten. Hingegen trat ein Alkyl in das Molekül ein.

---

[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 584.

Da es mit Recht auffällig erschien, dass Halogenalkyl und Alkali in einem Falle auf denselben Körper Schwefelwasserstoff abspaltend, im anderen Falle nicht abspaltend wirken sollte, haben Fromm und Schneider[21]) diese Versuche controllirt. Sie haben auf dasselbe p-Tolyldithiobiuret in ammoniakalischer Lösung Jodmethyl einwirken lassen und in keinem der beiden Fälle eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff beobachtet. Es entstanden vielmehr je nach der Menge des angewandten Halogenalkyls ein Mono- und ein Dialkylderivat. Für das letztere konnte die Formel:

$$CH_3C_6H_4N{=}\underset{|}{\overset{SCH_3}{C}}{-}NH{-}\overset{SCH_3}{C}{=}NH$$

dadurch wahrscheinlich gemacht werden, dass sich dasselbe mit Aceton zu einem Keturet condensiren liess:

$$CH_3C_6H_4N{=}\overset{SCH_3}{C}{-}NH{-}\overset{SCH_3}{C}{=}NH + CH_3COCH_3 =$$

$$CH_3C_6H_4N{=}\overset{SCH_3}{C}{-}N{-}\overset{SCH_3}{C}{=}N + H_2O.$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$CH_3\text{-}C\text{-}CH_3$$

Nach diesen Ergebnissen konnte man immer noch annehmen, dass die Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung der Natronlauge hervorgerufen würde. Deshalb lohnte es einmal zu versuchen, wie Benzylchlorid und Ammoniak auf p-Tolyldithiobiuret wirken würde.

p-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{16}H_{15}N_3S$.

p-Tolyldithiobiuret (ein Molgew.) wird mit drei Molgew. Benzylchlorid in wenig Alkohol gelöst und zu der kochenden Lösung concentrirtes Ammoniak (drei Molgew.) hinzugegeben. Hierbei tritt sofort eine heftige Reaction ein. Das Reactionsgemisch erstarrt zu einem Krystallbrei. Dieser wird scharf abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, um das bei der

---

[21]) Diese Annalen **348**, 161.

Reaction entstandene Chlorammonium in Lösung zu bringen. Der so erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Blättchen und zeigt den Schmelzp. 181,5°. Dieser stimmt ebenso wie die Analyse mit dem von Fromm und Schneider hergestellten Körper überein und ist das p-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid,

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad SC_7H_7 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3C_6H_4N{=}C\text{-}NH\text{-}C{\equiv}N \end{array}$$

0,1504 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3S$	Gefunden
N	14,97	15,02

Demnach wirken nicht nur Benzylchlorid und Natronlauge, sondern auch Benzylchlorid und Ammoniak Schwefelwasserstoff abspaltend auf die Dithiobiurete ein.

Ueber die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen;

von *F. Glassner* und *W. Suida.*

[II. Mittheilung.]

(Eingelaufen am 8. April 1908.)

Vor einiger Zeit berichteten wir über die entfärbende Wirkung verschiedener Kohlesorten gegenüber Farbstofflösungen[1]). Unter den angeführten Kohlen befand sich auch ein Russ, den wir in den Kreis unserer Versuche mit einbezogen hatten. Die damaligen Versuche hatten ergeben, dass das Aufnahmevermögen dieses Russes für Farbstoffe wohl kein grosses, aber immerhin ein bemerkliches ist und dass es insbesondere basische Farbstoffe waren, welche von dieser Kohlesorte in etwas grösserer Menge aufgenommen wurden.

Wir haben nun unsere Versuche dahin erweitert, dass wir gleiche Mengen dreier Russsorten verschiedener Herkunft in ganz analoger Weise, wie dies seiner Zeit beschrieben wurde, mit $^{1}/_{200}$ n-Farbstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur so lange versetzten, bis die überstehende Flüssigkeit gefärbt blieb. Zwei Russsorten wurden unter der Bezeichnung Lampenruss bezogen, während die dritte Sorte Acetylenruss war, welch letzteren uns Herr Professor Dr. P. Friedländer freundlichst zur Verfügung stellte.

---

[1]) Diese Annalen **357**, 95.

Die Analysen dieser Russsorten ergaben folgende Werthe:

Tabelle Nr. 1.

	C	H	O
Lampenruss I	91,70	0,71	7,59
Lampenruss II	93,67	0,51	5,82
Acetylenruss	98,98	0,11	0,91

Alle drei Russsorten erwiesen sich als stickstoff- und aschenfrei und waren von feinster Vertheilung.

Beim Extrahiren von Lampenruss mit heissem Wasser tritt deutlich kampherähnlicher Geruch auf. Der Verdampfungsrückstand ist jedoch gegenüber Farbstoffen indifferent; desgleichen der alkoholische Extract. Hingegen extrahirt Benzol aus dem Russ ein terpin-, bezw. kampherähnlich riechendes Oel, welches zum Theil mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Trockenrückstand nimmt aus wässriger Lösung deutlich basische Farbstoffe (Krystallviolett, Fuchsin) unter Entfärbung der Flüssigkeit, nicht jedoch Farbsäuren auf. Hierdurch erscheint es nachgewiesen, dass Lampenruss Substanzen enthält, welche die entfärbende Wirkung dieser Kohleart gegenüber basischen Farbstoffen bedingen können.

Zu den Versuchen über die entfärbende Wirkung der Russsorten wurde je 1 g des Russes in 200 ccm Wasser suspendirt. Die Dauer des Versuches erstreckte sich über 24 Stunden; im Uebrigen verweisen wir auf die in unserer früheren Publication gemachten Angaben.

Tabelle Nr. 2.

1 g wasserfreier Russ nimmt auf Cubikcentimeter $^1/_{200}$ n-Farbstofflösung.

Farbstoffe	Molgew.	Lampenruss I	Lampenruss II	Acetylenruss
Krystallviolett O	407,5	15	15	9
Methylenblau Ia. D	319,5	19	22	10
Krystallponceau	502	9	9	7

Farbstoffe	Molgew.	Lampenruss I	Lampenruss II	Acetylenruss
Krystallponceau, Säure	458	10	8	6
Orange II	350	12	12	8
Orange II, Säure	328	12	12	8

Tabelle Nr. 3.

100 g wasserfreier Russ nimmt auf Gramme Farbstoff in $^1/_{200}$ n-Lösung.

Farbstoffe	Molgew.	Lampenruss I	Lampenruss II	Acetylenruss
Krystallviolett O	407,5	3,1	3,1	1,8
Methylenblau Ia. D	319,5	3,0	3,9	1,6
Krystallponceau	502	2,3	2,3	1,8
Krystallponceau, Säure	458	2,3	1,8	1,4
Orange II	350	2,1	2,1	1,4
Orange II, Säure	328	2,0	2,0	1,3

Die basischen und sauren Farbstoffe sind in den angefärbten Russsorten nur relativ schwach gebunden, da sie nur an reines Wasser keinen Farbstoff abgeben. Behandelt man sie jedoch mit verdünnten Säuren, resp. Alkalien oder mit Lösungsmitteln wie Alkohol oder verdünnte Essigsäure, so gehen die betreffenden Farbstoffe mit Leichtigkeit in Lösung. In dieser Beziehung unterscheiden sich die gefärbten Russsorten ganz wesentlich von den gefärbten animalischen Kohlen[2]). Zunächst ergiebt sich aus obigen Tabellen, dass der nur sehr wenig Sauerstoff enthaltende Acetylenruss ein, gegenüber den sauerstoffreicheren Russsorten, besonders geringes Farbstoffaufnahmevermögen besitzt, so dass man wohl die Aufnahmefähigkeit eines Russes für Farbstoffe in erster Linie von der Art und Weise der Bindung des Sauerstoffes und in zweiter Linie vom Sauerstoffgehalte selbst als abhängig ansehen kann; denn

[2]) Siehe F. Glassner und W. Suida, diese Annalen **357**, 116 und 117.

die seiner Zeit mit der stickstoff- und aschefreien Zuckerkohle gemachten Versuche (welche 20,3 pC. Sauerstoff enthielt) hatten ein verschwindendes Aufnahmevermögen dieser Kohle für Farbstoffe ergeben und verhielt sich die Zuckerkohle in dieser Beziehung ähnlich der noch sauerstoffreicheren Holzkohle. Es liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor, wie wir sie für die stickstoffhaltigen animalischen Kohlen festgestellt haben. Dort konnten wir es wahrscheinlich machen, dass die Bildung complexer Cyanverbindungen das Entfärbungsvermögen in günstigem Sinne beeinflusst, und es gelang uns nachzuweisen, dass solchen complexen Cyanverbindungen ein hohes Farbstoffbindungsvermögen zukommt. Bei den Russsorten ist für basische Farbstoffe die Annahme der Anwesenheit phenolartiger, schwer, resp. unlöslicher Verbindungen wohl statthaft, da die Herstellung des Russes selbst als eine unvollständige Verbrennung kohlenstoffreicher Substanzen anzusehen ist, bei welcher sich complexe Sauerstoffverbindungen phenolartiger Natur wohl bilden können [3]). Dass den Phenolen thatsächlich ein hohes Bindungsvermögen für basische Farbstoffe zukommt, zeigt die Untersuchung einer grossen Reihe derartiger Substanzen. In der folgenden Zusammenstellung bezeichnet „Krystalle“ die Bildung einer gefärben Krystallisation nach längerem Stehen; ist keine Bemerkung zugefügt, so tritt mit allen genannten Farbstoffen Fällung ein. Als basische Farbstoffe kamen stets in Betracht: Fuchsin, Krystallviolett, Methylenblau und Chrysoïdin, wobei bemerkt wird, dass Methylenblau sich stets am ungünstigsten verhielt.

Phenole, welche basische Farbstoffe fällen.

p-Nitrophenol, n- und p-Nitranisol, Trinitrophenol, Tribromphenol, Salol (Kryst.), Hydrochinon (Kryst.), Brenzcatechin

---

[3]) Einer Privatmittheilung E. Knecht's zufolge sieht auch dieser das Entfärbungsvermögen des Russes von phenolartigen Verbindungen bedingt an.

(Kryst.), Pyrogallol (Kryst. mit Krystallviolett), Phloroglucin (Kryst.), α-Naphtol (Kryst.), Dinitro-α-naphtol (quant. Fällung), β-Naphtol (Kryst.), Dioxynaphtaline 2,7, 2,8 und 2,6 (kalt, quant. Fällung), p-Oxyazobenzol, m-Oxydiphenylamin, Alizarinorange N, Alizaringranat (schwache Fällung), Purpurin (schwach), Fluorpurpurin, Anthragallol (schwach), Alizarinbordeaux B, Alizarincyanin-R (schwach), Ruffigallol, Anthracenblau W. R. (quant. Fällung), Alizarinschwarz P.

Phenole, welche basische Farbstoffe nicht fällen bezw. keine Krystalle geben.

o-Nitrophenol, Oxyanthrachinon, Alizarin, Anthrapurpurin, Alizarinmarron [1,2,(NH_2)4], Alizarinblau G. W.

Anschliessend an diese Versuche haben wir eine grössere Anzahl Säuren, Carbonsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren in gleicher Weise untersucht.

Carbonsäuren, welche basische Farbstoffe fällen.

α- und β-Naphtoësäure (Ausnahme: Methylenblau), Phtalsäure, Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoësäure (nur Krystallviolett), Oxynaphtoësäure 2,3 (fast quant. Fällung), Gallussäure, Tannin, Protocatechusäure.

Einige Carbonsäuren, welche basische Farbstoffe nicht fällen.

Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Benzoësäure.

Freie Sulfosäuren, welche basische Farbstoffe fällen.

Naphtalindisulfosäure 2,7, Naphtylaminsulfosäuren 1,4, 1,5, 2,6, Amidonaphtoldisulfosäuren 1,8,3,6, 2,8,3,6, Amidonaphtolsulfosäuren 1,8,4, 1,5,7, 2,5,7, 2,8,6, Naphtolsulfosäuren 1,4, 2,6, 2,7, 2,8, Naphtoldisulfosäuren 1,3,6, 1,4,7, 1,3,8, 2,6,8, 2,3,6, Naphtoltrisulfosäure 2,3,6,8, Dioxynaphtalinsulfosäure 1,8,3,6, Amidoazobenzoldisulfosäure.

Ferner haben wir eine Reihe basischer, stickstoffhaltiger

Substanzen gegenüber Farbsäuren (speciell Krystallponceau Salz und Säure) geprüft.

Es erzeugen Fällungen bezw. Krystalle mit den wässrigen $^1/_{200}$ n-Lösungen von

	Krystallponceau	
	Salz	Säure
α-Napthylamin	—	Krystalle
β-Naphtylamin	—	Krystalle
Amidoazobenzol	Fällung	Fällung
Amidoazotoluol	Fällung	Fällung
Benzidin	schwache Fällung	Fällung
Tolidin	schwache Fällung	Fällung
Dianisidin	—	Fällung
Amidodiphenylamin	Fällung (kalt)	Fällung (kalt)
p-Amidophenol	—	Krystalle
Diamidodiphenylmethan	Fällung	Fällung
Michler's Keton	—	Fällung
Cumidin	—	Krystalle
p-Nitranilin	—	Krystalle
Pyridin	—	leicht lösl. Krystalle
Chinolin	—	schwer lösl. Krystalle
Acridin HCl (auch freies Acridin)	quant. Fällung	quant. Fällung
Phenylacridin	—	schwache Fällung
Amidonaphtoldisulfosäure 1,8,3,6	—	Krystalle

Keine Fällung bezw. keine schwerlöslichen Krystalle mit Farbsäuren und Farbsalzen erzeugen beispielsweise folgende Substanzen.

p-Phenylendiamin, Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, p-Anisidin, o- und m-Nitranilin, Naphtylaminsulfosäuren 1,4, 1,5, 2,6, Amidonaphtolsulfosäuren 1,8,4, 1,5,7, 2,5,7, 2,8,6, Amidonaphtoldisulfosäure 2,8,3,6, Naphtolsulfosäuren 1,4, 2,6, 2,7, 2,8, Naphtoldisulfosäuren 1,3,6, 1,4,7, 1,3,8, 2,6,8, 2,3,6, Naphtoltrisulfosäure 2,3,6,8, und Dioxynaphtalindisulfosäure 1,8,3,6.

Indifferente oder active Stoffe, welche weder mit basischen noch mit sauren Farbstoffen oder Farbsäuren Fällungen geben, sind beispielsweise folgende:

Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Azobenzol, Diphenylamin, m-Nitranilin, Carbazol, Anthrachinon, Indigo.

Aus all' diesem ergaben sich Anhaltspunkte speciell für die Bindung basischer Farbstoffe, jedoch nicht für die Bindung saurer Farbstoffe bezw. Farbsäuren durch stickstoff- und aschefreie Substanzen.

Während bei den stickstoffhaltigen Kohlen das Entfärbungsvermögen durch eine Salzbildung erklärt werden konnte, was durch die Resultate einer demnächst erscheinenden Arbeit über Farbsalze mit complexen stickstoffhaltigen Substanzen wesentlich gestützt werden wird, erscheint eine gleichartige Erklärung für die Aufnahme von sauren Farbstoffen bezw. Farbsäuren durch die stickstoff- und aschefreien Russsorten nur unter der Annahme zulässig, dass in diesen Kohlesorten complicirt zusammengesetzte Verbindungen existiren, welche im Stande sind nach Art der Oxonium- oder Carboniumverbindungen mit den immerhin hochmolekularen Farbsäuren schwerlösliche oder unlösliche Salze zu liefern. Diese im ersten Moment höchst unwahrscheinliche Annahme wird jedoch annehmbarer, wenn man die Arbeiten von v. Baeyer und E. Fischer[4]), Dale und Schorlemmer[5]), A. G. Perkin[6]), Collie und Tickle[7]), Kehrmann[8]), Thiele[9]) und insbesondere von v. Baeyer und V. Villiger[10]) über die durch vierwerthigen Sauerstoff begründete Salzbildung sauerstoffhaltiger Substanzen mit Säuren berücksichtigt. Für unseren Gegenstand möchten wir nur darauf hinweisen, dass nach Dale und Schorlemmer Aurin und Rosolsäure mit Säuren Salze

---

[4]) Diese Annalen **183**, 27, 68 (1876).

[5]) Diese Annalen **196**, 84 (1879).

[6]) Journ. chem. Soc. **69**, 1439 (1896).

[7]) Journ. chem. Soc. **75**, 710.

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2601 (1899).

[9]) Diese Annalen **306**, 87 (1899).

[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2679; **34**, 3612; **35**, 1201; **35**, 1189; **35**, 1754; **35**, 3013; **36**, 2774; **37**, 597; **37**, 1183; **37**, 2848; **37**, 3191; **38**, 569; **38**, 1156.

zu bilden im Stande sind, dass sich nach den Untersuchungen von v. Baeyer und Fischer und von Collie und Tickle Pyronderivate in relativ schwer lösliche Salze überführen lassen, dass A. G. Perkin salzartige Verbindungen von natürlichen Farbstoffen, welche als Derivate des Pyrons aufzufassen sind, erhalten haben, und dass v. Baeyer und V. Villiger Salze des Chinons mit Säuren gewinnen konnten.

Wir haben Aurin, Rosolsäure und auch Hämatoxylin bezw. Hämateïn gegenüber sauren Farbstoffen bezw. Farbsäuren geprüft und gefunden, dass diese Substanzen mit Krystallponceau, Diaminblau, Benzoazurin G. G. bezw. deren Säuren in concentrirter wässriger Lösung (eventuell bei Gegenwart von Essigsäure) mehr oder weniger unlösliche Verbindungen bilden. Damit soll keineswegs angenommen werden, dass diese Substanzen sich im Russ vorfinden, es soll nur gezeigt werden, dass es stickstofffreie, sauerstoffhaltige organische Verbindungen giebt, welche mit Farbsäuren in wässriger Lösung mehr oder weniger unlösliche salzartige Verbindungen erzeugen. Während also die Bindung von basischen Farbstoffen durch hochmolekulare Phenole, welche immerhin im Russ vorkommen können, recht gut zu erklären ist, enthalten wir uns, über die Bindung der Farbsäuren resp. der sauren Farbstoffe, bevor wir grösseres Material gesammelt haben, eine bestimmte Ansicht auszusprechen.

Vorläufig sind die Versuche, den Russ durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, mit Laugen und Säuren, unwirksam zu machen, gescheitert.

Gewisse Resultate unserer citirten Abhandlung sind durch Herrn Rosenthaler[11]) einer Kritik unterworfen worden, welche in zwei Punkten gipfelt.

Herr Rosenthaler bezweifelt zunächst die Richtigkeit der Unabhängigkeit der Aufnahme von Farbstoffen in wässriger Lösung von der Concentration der Lösung. Abgesehen davon,

---

[11]) Arch. d. Pharm. **245**, 9 (1907).

dass unsere Versuche in recht zufriedenstellender Weise die Thatsache der Unabhängigkeit der absoluten Aufnahme von der Concentration der Farbstofflösung beweisen, ergiebt sich ja aus seinen eigenen Versuchen ein annähernd ähnliches Resultat. Sämmtliche von L. Rosenthaler und F. Türk durchgeführten Concentrationsversuche ergaben zunächst, dass mit zunehmender Verdünnung von ein und derselben Menge Kohle immer geringere Mengen Substanz aufgenommen werden, dass mit zunehmender Verdünnung der Flüssigkeit wohl die relative Aufnahme an gelöster Substanz wächst, absolut jedoch fällt. Aus den diesbezüglichen Versuchen von Rosenthaler und Türk können indess höchstens jene mit Dextrose zum Vergleich herangezogen werden, da nur bei diesen Versuchen mit wässriger Lösung gearbeitet wurde. Wenn Kohleu ein bestimmtes Aufnahmevermögen für Farbstoffe besitzen, so verstehen wir darunter die Thatsache, dass ein bestimmtes Gewicht der Kohle immer ein und dieselbe Menge des Farbstoffes unter sonst gleichen Umständen aus wässriger Lösung aufnehmen muss. Beispielsweise nimmt 1 g Kohle aus einer zweiprocentigen Farblösung 0,1 g Farbstoff auf, also 10 pC., wohingegen aus einer 0,2-procentigen Lösung ebenfalls 0,2 g Farbstoff aufgenommen werden, welche hier 100 pC. entsprechen. Wir fanden auch dementsprechend bei Verwendung wässriger Lösungen von Farbstoffen, dass gleiche Mengen ein und derselben Kohle stets, unter sonst gleichen Verhältnissen, aus concentrirter oder verdünnter Lösung sehr annähernd gleiche Gewichtsmengen Farbstoff aufnehmen. Wenn wir also in unserer früheren Arbeit eine Nichtübereinstimmung mit Herrn Rosenthaler's Arbeit constatirt haben, so geschah dies nur deswegen, weil die Herren Rosenthaler und Türk im Allgemeinen den Satz aussprachen: „Aus concentrirten Lösungen wird relativ weniger adsorbirt als aus verdünnten.“ Dann aber hat Herr Rosenthaler Versuche mit Melamin durchgeführt und behauptet, mit dieser Substanz in kalt gesättigter, wässriger Lösung mit Pikrinsäure, Gerbsäure und Indigosulfosäure keine Fällungen erhalten zu

haben. Wir haben mit diesen Substanzen die Versuche wiederholt und können nur constatiren, dass Melamin in viel verdünnteren Lösungen, als sie Herr Rosenthaler verwandte, mit den genannten sauren Substanzen ganz unlösliche Niederschläge giebt, so dass bei richtigem Verhältniss der angewandten Substanzen eine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Wir können uns diese Differenz der Resultate nur so erklären, dass wir annehmen müssen, Herr Rosenthaler habe kein Melamin unter den Händen gehabt.

Bezüglich seiner Versuche mit Melam wollen wir nur bemerken, dass das Maximalaufnahmevermögen dieser Substanz für Farbstoffe in wässriger Lösung nur nach längerem Kochen erreicht wird. Es tritt dann bei fortgesetztem Kochen der Farbstofflösung mit Melam eine immer stärkere Aufnahme der Farbsäure ein, so dass man endiich nach einiger Zeit vollständige Entfärbung der Flüssigkeit erreicht, was wir an einer ganzen Anzahl von Farbsäuren nachgewiesen haben.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.

Ueber synthetische p-dialkylirte Dioxychinone;

von *Fr. Fichter*.

(Eingelaufen am 22. April 1908.)

Vor einigen Jahren habe ich mit A. Willmann[1]) zusammen die eigenthümlichen rothen krystallisirten Nebenproducte untersucht, welche bei der Synthese der homologen Oxalessigester aus Oxalester und den Estern von einbasischen Fettsäuren entstehen, wenn man an Stelle von Natriumäthylat Natriummetall als Condensationsmittel verwendet. Es gelang uns nachzuweisen, dass die neuen Producte, deren erstes bereits Ed. Arnold[2]), ein Schüler von W. Wislicenus, in Händen gehabt hat, ohne freilich seine Natur aufzuklären, *Dioxychinone* sind, die sich von p-Dialkylbenzolen ableiten. Wir erhielten aus Oxalester und Propionsäureester das p-Dimethyldioxychinon,

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow C(OH)-CO\searrow \\ \searrow CO-C(OH)\nearrow\end{matrix}C-CH_3,$$

und ebenso mit Buttersäureester und Isovaleriansäureester das p-Diäthyl- und das p-Diisopropyldioxychinon. Die Richtigkeit unserer Auffassung bezüglich der Constitution der Körper konnten

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2384 (1904).

[2]) Dissertation Würzburg 1888, Seite 8.

wir bestätigen durch eine unabhängige Synthese des p-Dimethyldioxychinons, ausgehend vom wohlbekannten p-Xylochinon; dasselbe wurde durch Behandlung mit Methylamin nach Zincke[3]) in das Bismethylamidoxylochinon übergeführt, das durch Kochen mit 33-procentiger Schwefelsäure sich leicht in das p-Dimethyldioxychinon umwandeln liess:

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup CH-CO \diagdown \\ \diagdown CO-CH \diagup\end{matrix}C-CH_3 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix} & CH_3.NH\diagdown & \\ \diagup & C-CO & \diagdown \\ \diagdown & CO-C & \diagup \\ & & \diagdown NH.CH_3\end{matrix}C-CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup C(OH)-CO \diagdown \\ \diagdown CO-C(OH) \diagup\end{matrix}C-CH_3.$$

Das auf diesem Wege erhaltene Product war in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Oxalester und Propionsäureester mit Hülfe von Natrium gewonnenen Körper.

Die drei neuen Dialkyldioxychinone liessen sich vorzüglich charakterisiren durch eine grosse Zahl von Derivaten, die durch Acylirung und durch Reduction daraus dargestellt wurden. Eine Uebersicht dieser Abkömmlinge folgt weiter unten.

Der Mechanismus der Bildung der p-Dialkyldioxychinone.

Eine Hauptfrage blieb bei unserer früheren Untersuchung unbeantwortet: die Frage nach dem Verlaufe der Reaction, die zur Bildung der p-Dialkyldioxychinone führt. Und dem damaligen Fehlen einer brauchbaren Hypothese über die Bildung der p-Dialkyldioxychinone aus Oxalester und den Estern einbasischer Fettsäuren bei der Einwirkung von Natriummetall entsprach auch die geringe Ausbeute bei der Darstellung der neuen Körper, die sich nicht aus der Rolle von Nebenproducten emporheben liessen.

Der zunächst sich bietenden Annahme, dass die Dialkyldioxychinone aus primär entstehenden Alkyloxalessigestern durch

---

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 92 (1881).

Condensation entständen[4]), widersprechen eine ganze Reihe experimenteller Erfahrungen.

1) Die Bildung der p-Dialkyldioxychinone vollzieht sich nur und ausschliesslich, wenn die beiden Ester — bei Gegenwart geeigneter Verdünnungsmittel wie Aether, Benzol oder Toluol — mit Natrium*metall* behandelt werden. Mit Natrium*äthylat* ist nie auch nur eine Spur p-Dialkyldioxychinon beobachtet worden.

Nun ist es bekannt, dass die Oxalessigestersynthesen, namentlich die schwieriger zu vollziehenden, viel glatter verlaufen mit Natriumäthylat als mit Natriummetall[5]). Also gerade der Umstand, der die Oxalessigestersynthese begünstigt, schliesst die p-Dialkyldioxychinonsynthese aus.

2) Es ist bisher nicht gelungen, aus Oxalester durch Combination mit Essigester bei Gegenwart von Natriummetall das Dioxychinon zu erhalten: die Reaction ist auf die Ester der Homologen der Essigsäure beschränkt.

Die ausgezeichneten Arbeiten von W. Wislicenus beweisen, dass die Combination des Oxalesters am leichtesten verläuft mit dem Essigester und nur schwierig mit den homologen Estern, und zwar um so schwerer, je länger die Kohlenstoffkette der Fettsäure ist[6]).

---

[4]) Für die Möglichkeit einer derartigen Ringschliessung wären anzuführen v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1417 (1888); L. J. Simon, Compt. rend. **138**, 1501 (1904); Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 128 (1891); gegen eine solche Auffassung der Reaction aber sprechen die Angaben von S. Ruhemann und A. S. Hemmy, Journ. chem. Soc. **71**, 334 (1897); die Annahme von homologen Ketipinsäureestern als Material für die Ringschliessung erscheint ausgeschlossen nach den Erfahrungen von Diels, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 957 (1903); W. Wislicenus und Schwanhäuser, diese Annalen **297**, 101 (1897).

[5]) W. Wislicenus und E. Arnold, diese Annalen **246**, 329 (1888).

[6]) Vergl. die Schlussbemerkung über Aethyloxalessigester, loc. cit. Seite 338.

8) Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone ist nicht beschränkt auf die drei früher untersuchten Ester der Propionsäure, der Buttersäure und der Isovaleriansäure, sondern sie lässt sich auch durchführen mit n-Capronsäureester, mit n-Heptylsäureester[7]), mit Phenylessigester, mit Hydrozimmtsäureester. Innerhalb der Reihe der Fettsäureester scheint die Synthese immer besser zu verlaufen, je länger die Kette des Fettsäureesters wird.

Die Darstellung der Homologen des Oxalessigesters lässt sich noch verwirklichen beim Propionsäureester und beim Buttersäureester, aber nicht mehr beim Isovaleriansäureester (nach Versuchen von H. Glaser). Sie ist zweifellos bei den Estern der höheren Fettsäuren wie Capronsäure und Heptylsäure nur sehr schwierig oder gar nicht zu erzielen (worüber allerdings bis jetzt keine Versuche vorliegen), während sie andererseits mit Phenylessigester[8]) und mit Hydrozimmtsäureester[9]) wieder gelingt.

Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone geht also sogar mit Estern, die zur Oxalessigestersynthese gar nicht fähig sind, und zwar mit besserer Ausbeute als bei den niedrigeren Homologen; es ist demnach ausgeschlossen, dass die homologen Oxalessigester irgendwie eine Rolle von Zwischenproducten spielen.

Am Schlusse der zweiten Abhandlung über die Oxymethylenverbindungen[10]) bespricht L. Claisen die Reaction zwischen Isobuttersäureester und Natrium[11]), die auf der Entziehung von Alkohol aus den Carboxäthylen der beiden Ester beruht und zunächst zu einem Diketon führt, das dann die Benzilsäureumlagerung erleidet und so das Aethylderivat des Diisopropylglycolsäureesters giebt:

---

[7]) Wird erst später ausführlich veröffentlicht.

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 592 (1887).

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 551 (1898).

[10]) Diese Annalen **297**, 1 (1897).

[11]) loc. cit. Seite 96.

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-COO.C_2H_5 \quad Na \quad + \quad \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-COO.C_2H_5 \quad Na = \begin{matrix}\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CO \\ | \\ \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CO\end{matrix} + 2\,C_2H_5.ONa$$

$$\begin{matrix}\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CO \\ | \\ \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CO\end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}ONa \\ COO.C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5\end{matrix}$$

Wendet man die Claisen'sche Reaction auf das vorliegende Problem an, was berechtigt erscheint, insofern auch der Isobuttersäureester nur mit Natriummetall, nicht mit Natriumäthylat reagirt, so darf als erstes Product der Einwirkung von Natriummetall auf ein Gemisch von Oxalester und z. B. Buttersäureester der Ester einer $\alpha\beta$-Diketonsäure erwartet werden:

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2-COO.C_2H_5 \\ C_2H_5.OOC-COO.C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Na \\ Na\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO \\ | \\ C_2H_5.OOC\text{-}CO\end{matrix} + 2\,Na.O.C_2H_5.$$

Ein experimenteller Beleg für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in der Thatsache, dass die Ausbeute an p-Dialkyldioxychinon erhöht wird, wenn *zwei* Atome Natrium auf das Gemisch von einer Molekel Buttersäureester und einer Molekel Oxalsäureester zur Anwendung kommen, während für eine Oxalessigestersynthese *ein* Atom Natrium genügen würde.

Ich nehme nun an, dass der $\alpha\beta$-Diketonsäureester — vielleicht unter dem Einflusse des entstandenen Natriumäthylates — sich weiter condensirt und einen Ringschluss erleidet zu einem Körper, der schliesslich unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol ein Tetrahydroderivat des p-Diäthyldioxychinons liefert:

$$
\begin{array}{ccc}
 & COO.C_2H_5 & \\
 & | & \\
 & CO-CO & \\
CH_3-CH_2-CH_2 & & CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \\
 & CO-CO & \\
 & | & \\
 & COO.C_2H_5 &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccc}
 & COO.C_2H_5 & \\
 & | & \\
 & C(OH)-CO & \\
CH_3-CH_2-CH & & CH-CH_2-CH_3 \\
 & CO-C(OH) & \\
 & | & \\
 & COO.C_2H_5 &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccc}
 & COO.C_2H_5 & \\
 & | & \\
 & C(OH)-CO & \\
CH_3-CH_2-CH & & CH-CH_2-CH_3 + 2H_2O \; = \\
 & CO-C(OH) & \\
 & | & \\
 & COO.C_2H_5 &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH(OH)-CO & \\
CH_3-CH_2-CH & & CH-CH_2-CH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5.OH. \\
 & CO-CH(OH) &
\end{array}
$$

In welcher Weise das hypothetische Tetrahydroderivat in das Dioxychinon umgewandelt wird, darüber lässt sich auf Grund der bisherigen Versuche noch nichts aussagen. Vielleicht ist der Luftsauerstoff dazu schon genügend wirksam, denn bei der Aufarbeitung der Reactionsproducte ist nie ein Hydroderivat, sondern immer direct das p-Dialkyldioxychinon erhalten worden.

Die Theorie der Bildung der p-Dialkyldioxychinone erscheint noch nicht in jeder Beziehung aufgeklärt[12]). In ex-

---

[12]) Sie ist übrigens der experimentellen Prüfung zugänglich, auf Grund der von L. Bouveault und A. Wahl, Compt. rend. **138**, 1221 (1904), **139**, 134 (1904) und **144**, 212 (1907) und von F. Sachs und W. Kraft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3224 (1903) durchgeführten Synthese des $\alpha\beta$-Diketobuttersäureesters und des Benzoylglyoxylsäureesters. Der letztere fällt ausser Betracht, und der erste scheint nach den vorliegenden Angaben keine Neigung zur Bildung von Dioxychinon zu besitzen. Man wird über die Frage erst urtheilen können, wenn es gelungen sein wird, ein Homologes, etwa den $\alpha\beta$-Diketocapronsäureester darzustellen und auf seine Condensationsfähigkeit zu untersuchen.

perimenteller Richtung sind aber durch Beschleunigung der Reaction wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Es ist schliesslich gelungen, die Bildung eines p-Dialkyldioxychinons so zu forciren, dass sie innerhalb der Dauer eines Vorlesungsversuches durchgeführt werden kann. Die augenfälligen Eigenschaften der p-Dialkyldioxychinone erlauben dabei eine hübsche Demonstration der vollzogenen Bildung von chinoïden Abkömmlingen der Benzolreihe durch Aufbau aus einfachen Fettsäureestern.

Da die Reaction an den Carboxäthylen einsetzt, so lässt sich vermuthen, dass es nicht ganz gleichgültig ist, ob es sich um die Abspaltung eines Aethoxyls oder eines Methoxyls handelt. In der That steigt bei der Combination Oxalester-Buttersäureester die Ausbeute bei Anwendung der Methylester und sinkt bei Anwendung der Isoamylester.

Wenn trotzdem die Ausbeuten bei der Synthese der p-Dialkyldioxychinone sich noch auf einem niedrigen Niveau halten, so ist zu bedenken, dass die Ester der einbasischen Fettsäuren sowohl als der Oxalester für sich auch mit Natriummetall reagiren, und dass wir bis jetzt kein Mittel kennen, um jene Reactionen zu unterdrücken und der p-Dialkyldioxychinonsynthese die Uebermacht zu verleihen.

Die Eigenschaften der synthetischen p-Dialkyldioxychinone.

In den äusseren Eigenschaften gleichen die synthetischen p-Dialkyldioxychinone viel mehr der Chloranilsäure als dem Dioxychinon. Die gelbrothe bis rothe Farbe der freien p-Dialkyldioxychinone ist derjenigen der Chloranilsäure sehr ähnlich; Alkalien lösen die p-Dialkyldioxychinone mit violetter Farbe, die etwas blaustichiger ist als die Farbe der Alkalisalze der Chloranilsäure. Charakteristisch ist die blauviolette Färbung, welche die p-Diakyldioxychinone in concentrirter Schwefelsäure geben; sie findet keinen Parallelismus in der nur schwachrothen Farbreaction der Chloranilsäure. Dagegen ist interessant

die Reactionslosigkeit der p-Dialkyldioxychinone gegenüber Hydroxylamin und o-Diaminen, welche in voller Analogie zum Verhalten der Chloranilsäure oder der Nitranilsäure steht. Im Gegensatz zu der Chloranilsäure sind die p-Dialkyldioxychinone kräftige Beizenfarbstoffe; die dunkelolivefarbigen Anfärbungen auf Chrom- und Eisenbeize nehmen an Intensität zu vom p-Dimethyldioxychinon bis zum p-Diisopropyldioxychinon.

Uebersicht der p-Dialkyldioxychinone.

Name	Synthese aus Oxalester und	Schmelzpunkt des Dioxychinons	Schmelzpunkt des Diacetats	Schmelzpunkt des Dibenzoats	Spaltung mit Natronlauge. Schmelzpunkt der Spaltsäuren
p-Dimethyldioxychinon	Propionester	245°	146,5°	—	Methyläthylbernsteinsäuren, h. 178°, n. 99—100°
p-Diäthyldioxychinon	Buttersäureester	217—218°	130°	201°	Aethylpropylbernsteinsäuren, h. 178° bis 179°, n. 97—98°
Dioxythymochinon	—	220—221°	81°	163°	Aethylisopropylbernsteinsäuren, h. 210°, n. 96°
p-Diisopropyldioxychinon	Isovaleriansäureester	154°	137,5°	220°	Isopropylisobutylbernsteinsäuren, h. 185—186, n. 124°
p-Di-n-butyldioxychinon	n-Capronsäureester	175°	60°	—	—
p-Diphenyldioxychinon	Phenylessigsäureester	zers. circa 280°	—	—	—
p-Dibenzyldioxychinon	Hydrozimmtsäureester	225°	182°	—	—

Durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung gelingt es leicht, aus den p-Dialkyldioxychinonen zu Abkömmlingen der p-Dialkyltetraoxybenzole zu gelangen. Mit Willmann habe ich das Tetraoxydi-p-diäthylbenzoltetraacetat und das Tetraoxydi-p-diäthylbenzoldiacetat,

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_2H_5 & \\
 & | & \\
 & C & \\
CH_3\text{-}CO.O\text{-}C & & C\text{-}O.CO\text{-}CH_3 \\
\| & & | \\
CH_3\text{-}CO.O\text{-}C & & C\text{-}O.CO\text{-}CH_3 \\
 & C & \\
 & | & \\
 & C_2H_5 &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccc}
 & C_2H_5 & \\
 & | & \\
 & C & \\
CH_3\text{-}CO.O\text{-}C & & C\text{-}OH \\
\| & & | \\
HO\text{-}C & & C\text{-}O.CO\text{-}CH_3 . \\
 & C & \\
 & | & \\
 & C_2H_5 &
\end{array}
$$

und einige verwandte Substanzen bereits beschrieben.

In der vorhergehenden Tabelle vereinige ich die wichtigsten charakteristischen Daten der sechs bisher dargestellten p-Dialkyldioxychinone; zum Vergleich habe ich das Dioxythymochinon mit aufgenommen.

Die Spaltung der p-Dialkyldioxychinone.

Die synthetischen p-Dialkyldioxychinone zeigen eine sehr merkwürdige Reaction, welche bisher weder bei der Chloranilsäure noch bei irgend einem anderen Vertreter der aromatischen Chinone beobachtet worden ist. Sie besteht darin, dass die p-Dialkyldioxychinone beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge vollkommen gespalten werden und in gesättigte zweibasische Fettsäuren übergehen [13]). Die Untersuchung der Säuren hat ergeben, dass es sich um symmetrisch dialkylirte Bernsteinsäuren handelt, die immer in den beiden möglichen Formen, der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden, neben einander erhalten werden.

Beim p-Dimethyldioxychinon wurde durch Kochen mit Natronlauge ein Säurepaar erhalten, das durch die Arbeiten von K. Auwers [14]) genau bekannt geworden ist: die hochschmelzende und die niedrigschmelzende Methyläthylbernstein-

---

[13]) Die Umwandlung des Sechsringes der Rhodizonsäure in den Fünfring der Croconsäure unter dem Einflusse von Alkali ist eine Reaction ganz anderer Art.

[14]) Auwers, diese Annalen **292**, 139 (1896); Auwers und R. Fritzweiler, ebenda **298**, 154 (1897)

säure Die Identität der durch die unerwartete Ringaufspaltung erhaltenen Säuren mit Präparaten, die nach den Auwers'schen Angaben dargestellt und gereinigt waren, ist mit voller Sicherheit bewiesen.

Wenn man nur die Formeln des Ausgangsstoffes und der Endproducte ins Auge fasst,

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup C(OH)-CO \diagdown \\ \diagdown CO-C(OH) \diagup\end{matrix}C-CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CH-COOH \\ \qquad\quad | \\ CH_3-CH_2-CH-COOH \end{matrix}$$

(h- und n-schmelzend),

so erscheint die Reaction paradox, und doch ist sie recht einfach zu erklären.

Die Dialkyldioxychinone sind, wenn man sie in der Ketoform schreibt, β-Diketone. Dass ringförmige β-Diketone so gut wie Acetessigester mit Alkalien aufgespalten werden, hat z. B. Claisen[15]) am Oxalyldibenzylketon gezeigt.

Nehmen wir also an, dass in erster Linie eine Säurespaltung eintritt:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ \diagup & & \diagdown \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CO & & CO \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH_2 & \\ \diagup & & \\ CO & & COOH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

so bekommen wir als Product eine Triketocarbonsäure. In dieser aber findet sich noch eine α-Diketongruppe, die im alkalischen Medium die Benzilsäureverschiebung erleiden muss:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{CH}}\text{-}CO\text{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{}{\underset{\displaystyle COOH}{C(OH)}}\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{-}CO\text{-}COOH.$$

So ist eine γ-Oxy-α-keto-$\alpha\gamma$-dicarbonsäure entstanden, aus der sich bei der Isolirung zweifellos eine α-Ketolacton-γ-carbonsäure bilden würde:

---

[15]) Diese Annalen **284**, 255 (1895).

```
             CH3                                  CH3
              |                                    |
             CH2                                  CH2
              |                                    |
CH3—CH—C(OH)—COOH                    CH3—CH—C—COOH
      |                                     |  >O
     CO—COOH                               CO—CO
```

Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure[16]).

Die Ketolactonsäure zeigt nahe Beziehungen zu der Ketovalerolactoncarbonsäure von L. Wolff[17]), aus welcher beim Kochen mit Wasser oder mit Salzsäure Brenzweinsäure entsteht[18]):

```
       CH3                       CH3
        |                         |
CH2—C—COOH + H2O  =  CH2—CH—COOH + CO2.
 |    >O              |
CO——CO               COOH
```

Die Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure giebt in ganz analoger Reaction Methyläthylbernsteinsäure in den beiden stereoisomeren Formen:

```
           CH3                            CH3
            |                              |
           CH2                            CH2
            |                              |
CH3—CH—C—COOH + H2O  =  CH3—CH—CH—COOH + CO2.
     |    >O                  |
    CO——CO                   COOH
```

Der Unterschied gegenüber der Reaction von Wolff besteht nur darin, dass jene vermittelt wird durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure, und diese durch Kochen mit Natronlauge.

Die Methyläthylbutyrolactoncarbonsäure ist auf einem vom p-Dimethyldioxychinon unabhängigen Wege darstellbar[19]). In

---

[16]) Die Nomenclatur der Ketolactoncarbonsäuren wird unter Zugrundelegung des α-Ketobutyrolactons als Stammkörper so durchgeführt, dass dieselben Alkyle im Namen der Ketolactoncarbonsäuren und im Namen der daraus entstehenden dialkylirten Bernsteinsäuren vorkommen.

[17]) Diese Annalen **317**, 1 (1901).

[18]) loc. cit. Seite 22, 26.

[19]) Fichter und E Preiswerk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1629 (1902).

der That lässt sich die so gewonnene Säure durch Kochen mit Natronlauge ebenfalls in das Gemisch der beiden stereoisomeren Methyläthylbernsteinsäuren umwandeln, das in derselben Ausbeute erhalten wird wie bei der Verarbeitung des p-Dimethyldioxychinons.

Die drei Zwischenstufen bei der Aufspaltung des p-Dimethyldioxychinons zu den Methyläthylbernsteinsäuren sind demnach folgende:

```
    CH3             CH3
    |               |
    CH              CH2
   /  \            /
 CO    CO        CO      COOH                COOH CH3
 |     |    -->  |       |                    |    |
 CO    CO        CO      CO      -->  CH3-CH2-C(OH)-CH-CO-COOH -->
   \  /            \    /
    CH              CH
    |               |
    CH3             CH3
```

```
                  CH3
                  |
                  CH2
                  |
CH3—CH—C—COOH   -->        CH3—CH—COOH.
      |  >O                     |
     CO—CO              CH3—CH2—CH—COOH
```

Genau in derselben Weise werden das p-Diäthyl- und das p-Diisopropyldioxychinon beim Kochen mit Natronlauge umgewandelt in die entsprechenden bisher unbekannten Stereoisomerenpaare dialkylirter Bernsteinsäuren. Das genau untersuchte Verhalten der aus p-Diisopropyldioxychinon erhaltenen Isopropylisobutylbernsteinsäuren[20]) ist in jeder Beziehung analog dem Verhalten der länger bekannten Dialkylbernsteinsäuren-Isomerenpaare.

[20]) W. A. Beatty, Amer. chem. Journ. **30**, 244; Chem. Centralbl. 1903, II, 934, hat zwei isomere Isopropylisobutylbernsteinsäuren beschrieben von den respectiven Schmelzp. 142° und 118—119°. Auffallenderweise liess sich seine n-Säure nicht zu der h-Säure umlagern; ebensowenig gelang die umgekehrte Umwandlung. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, das Verhältniss jener Säuren zu den hier beschriebenen aufzuklären.

Dass bei der Bildung der beiden Aethylpropylbernsteinsäuren aus dem p-Diäthyldioxychinon wieder eine Ketolactonsäure, die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure, als Zwischenproduct aufgenommen werden muss, wurde mit Hülfe einer Synthese der letzteren Säure aus Butyrylameisensäure nachgeprüft.

Die höheren Dialkylketobutyrolactoncarbonsäuren verhalten sich beim Kochen mit Natronlauge nicht gleich wie die Ketovalerolactoncarbonsäure; denn diese wird durch Natronlauge gespalten in zwei Molekel Brenztraubensäure[21]), bei den Homologen aber tritt die Spaltung in den Hintergrund, und je höher man in der Reihe der Homologen steigt, um so mehr wird die Bildung der dialkylirten Bernsteinsäuren zur Hauptreaction. Man beobachtet ganz parallel sowohl bei den Dialkyldioxychinonen als bei den Dialkylketobutyrolactoncarbonsäuren eine Verbesserung der Ausbeute an Dialkylbernsteinsäuren beim Aufsteigen in der Homologenreihe.

Der Unterschied im Verhalten der Ketovalerolactoncarbonsäure und ihrer Homologen gegen kochende Natronlauge kann vielleicht dazu dienen, den Unterschied im Verhalten des Dioxychinons und seiner dialkylirten Homologen bei derselben Reaction zu erklären. Denn wenn Dioxychinon mit Alkalien gekocht wird, ja schon wenn es mit Wasser gekocht wird[22]), so wird es völlig zerstört, ohne dass aus der Lösung charakterisirbare Spaltkörper zu isoliren wären. Wenn Dioxychinon analog reagirt wie Dialkyldioxychinone, so würde als Zwischenproduct der Alkalispaltung die Ketovalerolactoncarbonsäure auftreten; diese aber muss beim Kochen mit Alkali in Brenztraubensäure zerfallen, und dass bei der Mannigfaltigkeit der Umwandlungsproducte der Brenztraubensäure in alkalischer Lösung[23]) schliesslich keine einfachen, gut charakterisirten Substanzen mehr zu isoliren sind, ist leicht verständlich.

---

[21]) L. Wolff, loc. cit. Seite 3.

[22]) R. Nietzki und Friedrich Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2374 (1888).

[23]) Vergl. L. Wolff, diese Annalen **305**, 125 und 154 (1899).

Nur die zweifach alkylirten Dioxychinone scheinen in der geschilderten Art reagiren zu können. Besondere Versuche mit Dioxytoluchinon bewiesen, dass die Spaltung mit Natronlauge keine krystallisirten Körper liefert. Dafür aber verlief die neue Reaction glatt bei einem lange bekannten Dioxychinon, dem Dioxythymochinon [24]). Da zwei verschiedene Alkyle die Parastellen besetzen, so ist nicht vorauszusagen, nach welcher Richtung die Spaltung verläuft:

I.

```
      CH3                      CH3
       |                        |
       CH                       CH2
     /    \                    /
   CO      CO               CO      COOH
   |       |       ——>      |       |        ——>
   CO      CO               CO      CO
     \    /                   \    /
       CH                       CH
       |                        |
       CH                       CH
     /    \                    /    \
   CH3     CH3              CH3     CH3
```

```
                  CH3
                  |
                  CH2                          CH3—CH2—CH—COOH
CH3\              |                            CH3\         |
     >CH—CH—C—COOH          ——>                     >CH—CH—COOH.
CH3/      |   >O                               CH3/
          CO—CO
```

II.

```
   CH3     CH3              CH3     CH3
     \    /                   \    /
       CH                       CH
       |                        |
       CH                       CH2
     /    \                    /
   CO      CO               CO      COOH
   |       |       ——>      |       |        ——>
   CO      CO               CO      CO
     \    /                   \    /
       CH                       CH
       |                        |
       CH3                      CH3
```

---

[24]) A. Ladenburg und Th. Engelbrecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1218 (1877); Zincke ebenda **14**, 95 (1881).

$$CH_3-CH-\underset{\underset{CO-CO}{|\quad\;\;>O}}{C}(CH_2-CH(CH_3)_2)-COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH-COOH}{|}}{CH}-COOH.$$

Durch eine Synthese aus Aethylmalonsäureester und α-Bromisovaleriansäureester nach dem üblichen Schema wurde die hochschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure gewonnen, die sich als identisch auswies mit der hochschmelzenden Spaltsäure aus Dioxythymochinon,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CHBr-COO.C_2H_5 \quad + \quad CH_3-CH_2-CNa\!\!<\!\!\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\underset{CH_3-CH_2-C<(COO.C_2H_5)_2}{|}}{CH}-COO.C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\underset{CH_3-CH_2-CH-COOH}{|}}{CH}-COOH,$$

so dass also die Spaltung nach I anzunehmen ist. Das nach dem Schema II zu erwartende Isomerenpaar ist übrigens bekannt. W. A. Bone und C. H. G. Sprankling[26]) haben als Schmelzpunkte der symmetrischen Methylisobutylbernsteinsäuren gefunden bei der hochschmelzenden 183°, bei der niedrigschmelzenden Säure 88—90°, während beim Isomerenpaar aus Dioxythymochinon beobachtet wurde bei der hochschmelzenden 210° und bei der niedrigschmelzenden 96°.

Die Spaltung der p-Dialkyldioxychinone beim Kochen mit Natronlauge — man könnte sie die „Bernsteinsäurespaltung" nennen — erscheint durch die geschilderten Versuche als völlig aufgeklärt. Man wird vielleicht von dieser neuen glatten Ringspaltung aromatischer Chinonderivate gelegentlich Gebrauch

---

[26]) Journ. chem. Soc. 77, 1298 (1900).

machen können, wenn es sich um die Synthese dialkylirter Bernsteinsäuren handelt, die auf dem üblichen Wege der Verknüpfung eines gebromten Fettsäureesters mit einem alkylirten Malonester nur schwer zugänglich sind. Die neue Methode liefert die Stereoisomeren frei von den bei den älteren Synthesen so störend wirkenden Nebenproducten.

Experimenteller Theil.

I. Zur Kenntniss der synthetischen p-Dialkyldioxychinone;

von *Eugen Weiss*.

Zur Ergänzung der Untersuchungen von A. Willmann habe ich zunächst einige Derivate des Dioxy-p-xylochinons und des p-Diisopropyldioxychinons dargestellt und mich dann der Ausdehnung der p-Dialkyldioxychinonsynthese auf die Ester der normalen Capronsäure, der Phenylessigsäure und der Hydrozimmtsäure zugewandt.

Dioxyxylochinondiacetat. Durch Erwärmen von Dioxyxylochinon mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat, bis die anfänglich dunkelviolette Lösung gelb geworden ist, gewinnt man das Dioxyxylochinondiacetat, das durch Fällung mit Wasser aus dem Reactionsgemisch isolirt und aus Alkohol krystallisirt wird; es bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 146,5°.

0,1943 g gaben 0,4058 CO_2 und 0,0862 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6$	Gefunden
C	57,12	56,96
H	4,80	4,96

Tetraoxy-p-xyloldiacetat. Das durch Reduction von Dioxyxylochinondiacetat in Eisessig mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung der Lösung und Fällen mit Wasser dargestellte

Tetraoxy-p-xyloldiacetat bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 223°.

0,1682 g gaben 0,3487 CO_2 und 0,0856 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$	Gefunden
C	56,67	56,54
H	5,55	5,69

Tetraoxy-p-xyloltetraacetat. Man löst Dioxyxylochinon in einer Mischung von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid und kocht so lange mit Zinkstaub, bis die Lösung farblos erscheint. Nach dem Fällen mit Wasser krystallisirt man aus Alkohol um und erhält weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 242°.

0,1711 g gaben 0,3556 CO_2 und 0,0852 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_8$	Gefunden
C	56,80	56,67
H	5,32	5,53

p-Diisopropyldioxychinondibenzoat. Man schmilzt Diisopropyldioxychinon mit Benzoësäureanhydrid und ein wenig entwässertem Natriumacetat, bis keine weitere Aufhellung mehr zu beobachten ist (wobei zu lange Dauer der Operation und zu hohe Temperatur vermieden werden müssen), und entfernt nachher die Benzoësäure durch Behandlung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung. Das Dibenzoat des p-Diisopropyldioxychinons krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 220°.

0,2031 g gaben 0,5360 CO_2 und 0,1046 H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_6$	Gefunden
C	72,21	71,97
H	5,59	5,76

Synthese des p-Dinormalbutyldioxychinons. Zu 5 g fein zerschnittenem Natrium, das mit 100 ccm absolutem Aether bedeckt ist, tröpfelt man ein Gemenge von 14 ccm Oxalsäure-

diäthylester und 17 ccm n-Capronsäureäthylester. Wenn die Reaction in Gang kommt, muss ihre Heftigkeit durch Kühlen mit Wasser gemässigt werden. Man lässt die Mischung stehen, bis alles Natrium verschwunden ist; die braune Masse wird dann mit Wasser behandelt, wobei sich in einer ätherischen Schicht die unangegriffenen Ester abscheiden. Die wässrige alkalische Lösung giebt beim Ansäuern einen rothen Niederschlag neben dunkeln, öligen Producten. Man wäscht mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt aus Eisessig; das p-Di-n-butyldioxychinon bildet schön rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 175° (im geschlossenen Schmelzröhrchen).

0,1898 g gaben 0,4633 CO_2 und 0,1411 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4$	Gefunden
C	66,63	66,57
H	7,99	8,32

Das p-Di-n-butyldioxychinon löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in wässrigen Alkalien löst es sich mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Es ist ein kräftiger Beizenfarbstoff. Beim Kochen mit Natronlauge erleidet es die „Bernsteinsäurespaltung", die genauere Untersuchung der Producte steht noch aus.

p-Di-n-butyldioxychinondiacetat. Man erwärmt p-Di-n-butyldioxychinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bis zum Verschwinden der erst auftretenden blaurothen Farbe, kühlt gut ab und fällt mit Wasser. Der Körper bildet, in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser nach dem Abkühlen vorsichtig gefällt, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 60°; er ist in Eisessig, Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

I. 0,1469 g gaben 0,3477 CO_2 und 0,0975 H_2O.
II. 0,1312 g „ 0,3086 CO_2 „ 0,0858 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	64,25	64,55	64,15
H	7,19	7,42	7,31

Synthese des p-Diphenyldioxychinons. Ein Gemisch von 14 ccm Oxalester und 16 ccm Phenylessigester lässt man zu 5 g fein zerschnittenem Natrium unter 100 ccm absolutem Aether tröpfeln, wobei durch Kühlen mit Wasser die Reaction in gemässigten Grenzen zu halten ist. Die nach und nach dunkler werdende Mischung lässt man stehen, bis alles Metall verzehrt ist, zersetzt dann mit Wasser, entfernt die ätherische Schicht, und fällt aus der wässrigen Lösung das Diphenyldioxychinon neben öligen Producten durch Ansäuern aus. Durch kalten Alkohol wird das anhaftende Oel entfernt und das Diphenyldioxychinon schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet violettbraune Kryställchen, die beim Erhitzen bei 280—300° Zersetzung erleiden.

0,1533 g gaben 0,4156 CO_2 und 0,0569 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden
C	73,95	73,94
H	4,14	4,15

Das p-Diphenyldioxychinon löst sich in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Es färbt Beizen schwächer an als die dialkylirten Dioxychinone.

Es gehört zu derselben Reihe wie das von Fichter und Grether[26]) synthetisch erhaltene p-Diphenylphenol.

Synthese des p-Dibenzyldioxychinons. Die Synthese wird in derselben Art durchgeführt wie die beiden anderen, unter Verwendung der äquivalenten Mengen von Hydrozimmtsäureester und Oxalester; ebenso verläuft die Aufarbeitung in ähnlicher Weise. Das p-Dibenzyldioxychinon krystallisirt aus Eisessig in schönen rothen Blättchen vom Schmelzp. 225° (im geschlossenen Schmelzröhrchen).

---

[26]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1407 (1903).

0,1519 g gaben 0,4181 CO_2 und 0,0717 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$	Gefunden
C	74,97	75,07
H	5,03	5,28

Das p-Dibenzyldioxychinon löst sich in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Es ist ein kräftiger Beizenfarbstoff. Es leitet sich vom p-Dibenzylbenzol[27]) als Stammkohlenwasserstoff ab.

p-Dibenzyldioxychinondiacetat. Die Darstellung erfolgt ähnlich wie schon mehrfach beschrieben; das Product bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

0,1186 g gaben 0,3100 CO_2 und 0,0545 H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_6$	Gefunden
C	71,25	71,29
H	4,98	5,14

II. Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone;

von *Max Jetzer.*

1. *Verwendung verschiedener Verdünnungsmittel bei der Synthese.*

Willmann hat das p-Diäthyldioxychinon in grossem Maassstabe dargestellt: seine Vorschrift verwendet etwas mehr als zwei Atome Natrium auf ein Gemisch von einer Molekel Oxalsäureäthylester und einer Molekel Buttersäureäthylester, und als Verdünnungsmittel absoluten Aether[28]). Die Ausbeute betrug bei seinen Versuchen 6 g p-Diäthyldioxychinon aus 146 g

---

[27]) Th. Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 119 (1873); A. Baeyer, ebenda S. 221; Radziewanowski, ebenda **27**, 3237 (1894); J. Thiele und H. Balhorn, ebenda **37**, 1467 (1904).

[28]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2385 (1904).

(= 1 Mol.) Oxalsäurediäthylester, oder also nur etwas über 6 pC. der Theorie. Seine Methode bietet den Uebelstand, dass bei der Reaction in Folge der entwickelten Wärme der Aether ins Sieden kommt und man aus Gründen der Vorsicht keine grossen Portionen auf einmal verarbeiten kann.

Durch Verwendung von Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel ist diesem Uebelstande abzuhelfen. Man braucht während der Einwirkung nicht abzukühlen und kann sie darum in viel kürzerer Zeit zu Ende führen. Für die Ausbeute ist es ohne Belang, ob in kleinen oder in grossen Portionen gearbeitet wird. Bei den folgenden Versuchen ging ich jedesmal aus von einer halben Grammolekel Oxalsäurediäthylester, einer halben Grammolekel Buttersäureäthylester und einem Grammatom Natrium, das mit der Presse in feinsten Draht verwandelt und dann noch in kurze Stückchen zerschnitten worden war.

a. Ansatz in fünf Portionen, Verdünnungsmittel Aether, Ausbeute 1,9 g,
b. Ansatz in einer Portion, Verdünnungsmittel Benzol, Ausbeute 2,6 g,
c. Ansatz in zehn Portionen, Verdünnungsmittel Benzol, Ausbeute 2,5 g,
d. Ansatz in fünf Portionen, Verdünnungsmittel Toluol, Ausbeute 2,5 g.

Bezüglich der Ausbeutebestimmung ist zu erwähnen, dass das gefällte rohe Dioxychinon jedesmal mit der gleichen Menge (10 ccm) kaltem Alkohol angerührt und dann abgesaugt und getrocknet wurde; diese Operation hat den Zweck, die anhaftenden dicken Oele zu entfernen, ist aber natürlich nicht ohne Verlust an reiner Substanz durchzuführen. Die Zahlen sind darum zu niedrig, aber unter einander vergleichbar. Man darf den Schluss ziehen, dass die Verwendung von Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel die Ausbeute verbessert.

2. Verwendung der Ester verschiedener Alkohole.

Die Versuche sind genau mit denselben relativen Gewichtsmengen wie oben durchgeführt, mit Aether als Verdünnungsmittel, jedesmal in fünf Portionen. Die Bestimmung der Ausbeute geschah ebenfalls nach denselben Grundsätzen.

a. Oxalsäuredimethylester und Buttersäuremethylester, Ausbeute 3,4 g,
b. Oxalsäurediäthylester und Buttersäureäthylester, Ausbeute 1,4 g,
c. Oxalsäurediisoamylester und Buttersäureisoamylester, Ausbeute 1,0 g.

In einer zweiten Versuchsreihe, über die Synthese des p-Diisopropyldioxychinons, wurden die Ansätze noch weiter variirt, mit Benzol als Verdünnungsmittel.

a. Oxalsäuredimethylester und Isovaleriansäuremethylester, Ausbeute 2,7 g,
b. Oxalsäuredimethylester und Isovaleriansäureäthylester, Ausbeute 1,8 g,
c. Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester, Ausbeute 5,1 g,
d. Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäureäthylester, Ausbeute 4,0 g.

Im günstigsten Fall, bei der Combination Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester, erhebt sich die Ausbeute mit 5,1 g aus einer halben Grammolekel Ester auf über 9 pC. der Theorie. Man sieht daraus, dass der Isovaleriansäureester sich für die Synthese besser eignet als der Buttersäureester, der seinerseits nach Willmann's Erfahrungen viel bessere Ausbeuten giebt als der Propionsäureester.

3. Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone als Vorlesungsversuch.

In einem etwa 400 ccm fassenden Erlenmeyerkolben (Jenenser Glas) werden 4 g (statt 4,6 g, um das Verzehren der letzten Reste des Metalles in kurzer Zeit zu erreichen) fein zerschnittenen dünnen Natriumdrahtes mit circa 80 ccm reinem Toluol übergossen und auf dem Wasserbade angewärmt. Dazu giebt man eine Mischung von 14,6 g Oxalsäurediäthylester und 13 g Isovaleriansäureäthylester und lässt nun die Reaction unter Umschütteln und ohne Kühlung heftig vor sich gehen, bis schliesslich Toluoldämpfe aus dem Kolbenhalse heraussieden, während die Flüssigkeit gelb bis braun wird. Nach fünf bis sieben Minuten ist in der Regel alles Natrium aufgezehrt, man kühlt nun rasch ab, versetzt mit 100 ccm Wasser, trennt im Scheidetrichter und säuert die abgelassene wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an; man erhält eine Fällung von rothem Diisopropyldioxychinon, das, durch ölige Producte etwas

verunreinigt, als mehr oder weniger zusammenhängende Schicht sich auf der Oberfläche sammelt.

III. Die Spaltung des p-Dimethyl- und des p-Diäthyldioxychinons;

von *Hans Kappeler.*

---

1. Spaltung des p-Dimethyldioxychinons.

10 g des — nach den Angaben von Willmann aus p-Xylochinon dargestellten — p-Dimethyldioxychinons werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser etwa zehn Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht, bis die anfänglich schön rothviolette Färbung ganz verblasst ist, und die erkaltete Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt. Das bräunliche Product wird im Vacuumexsiccator fest; man kocht in wässriger Lösung mit Blutkohle und erhält aus dem Filtrat beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation einer Säure $C_7H_{12}O_4$ vom Schmelzpunkt etwa 170°, die nach abwechselndem Umkrystallisiren aus Chloroform und aus Wasser schliesslich lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178° giebt.

0,1811 g gaben 0,3483 CO_2 und 0,1225 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,47	52,45
H	7,55	7,57

Aus dem Filtrat von der ersten Ausscheidung der hochschmelzenden Säure gewinnt man beim Eindampfen noch kleine Mengen des Körpers. Zuletzt aber bleibt ein langsam erstarrender Syrup zurück; aus diesem, immer noch ein Gemisch darstellenden Product wird eine niedrigschmelzende isomere Säure gewonnen, auf Grund der Eigenschaften der Calciumsalze. Das Salz der hochschmelzenden Säure ist nämlich in

kaltem Wasser viel leichter löslich als in heissem, währenddem das der niedrigschmelzenden Säure auch in kaltem Wasser schwer löslich ist. Aus dem schwer löslichen Calciumsalz gewinnt man die niedrigschmelzende Säure $C_7H_{12}O_4$, die aus Petroläther in höckerigen, radial angeordneten Conglomeraten krystallisirt und bei 99—100° schmilzt.

0,1065 g gaben 0,2040 CO_2 und 0,0698 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,47	52,24
H	7,55	7,32

2. Vergleich der Säuren $C_7H_{12}O_4$ aus p-Dimethyldioxychinon mit der h- und n-sym. Methyläthylbernsteinsäure.

Die nach der Vorschrift von Auwers[29]) aus Methylmalonester und α-Brombuttersäureester dargestellten und gereinigten isomeren Methyläthylbernsteinsäuren geben beim Vergleich mit den eben beschriebenen Säuren folgende Zahlen:

	Schmelzpunkt
h-Methyläthylbernsteinsäure nach Auwers	179—180°[30])
h-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	178°
Gemisch beider Säuren	178°
n-Methyläthylbernsteinsäure nach Auwers	99°[31])
n-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	99—100°
Gemisch beider Säuren	98—99°

Der Vergleich zeigt mit unwiderleglicher Sicherheit, dass die aus dem p-Dimethyldioxychinon erhaltenen Spaltsäuren mit der h- und n-sym. Methyläthylbernsteinsäure identisch sind.

---

[29]) Diese Annalen **298**, 154 (1897).

[30]) Auwers giebt an 180° bei mässig schnellem, 177—179° bei langsamem, 182° bei raschem Erhitzen, loc. cit. S. 157.

[31]) Auwers gibt 101—102° an für aus Wasser krystallisirte Säure. Ich habe auch die nach Auwers dargestellte n-Säure aus Petroläther krystallisirt, um sie sicherer vergleichen zu können.

3. *Verhalten der β-Methyl-γ-äthyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure beim Kochen mit Natronlauge.*

Durch Erwärmen von Propionylameisensäure mit 75-procentiger Schwefelsäure im Wasserbade gewann ich die von Fichter und Preiswerk[37]) beschriebene β-Methyl-γ-äthyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure,

```
             CH2—CH3
                 |
CH3—CH——C—COOH,
       |        \
       |         >O
       |        /
      CO—CO
```

vom Schmelzp. 128°.

10 g Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure werden mit 20 g Natriumhydroxyd in fünfprocentiger Lösung 14 Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Die Aufarbeitung der Lösung geschieht genau in derselben Art wie bei der Spaltung des p-Dimethyldioxychinons; ich gebe hier die Schmelzpunkte und Analysen der beiden Säuren $C_7H_{12}O_4$, die auf diesem Wege erhalten wurden.

Hochschmelzende Säure: Grosse, weisse Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 177—178°.

0,1641 g gaben 0,3146 CO_2 und 0,1149 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,47	52,29
H	7,55	7,83

Niedrigschmelzende Säure: Höckerige, radial aufgebaute Conglomerate aus Petroläther, Schmelzp. 100°

0,1805 g gaben 0,3467 CO_2 und 0,1247 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,47	52,39
H	7,55	7,73

Zum Nachweise der Identität mit den Säuren aus p-Dimethyldioxychinon diene folgende kleine Tabelle:

---

[37]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1630 (1902).

	Schmelzpunkt
h-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	178°
h-Methyläthylbernsteinsäure aus Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure	177—178°
Gemisch beider Säuren	177°
n-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	99—100°
n-Methyläthylbernsteinsäure aus Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure	100°
Gemisch beider Säuren	99°

Verwendet man zur Spaltung der Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure eine 20-procentige Natronlauge, so wird neben den beiden Methyläthylbernsteinsäuren etwas Propionylameisensäure gebildet, die sich nach der Destillation des Säuregemisches mit Wasserdampf durch den typischen Geruch und durch eine schwache Eisenchloridreaction im Destillat bemerkbar macht.

4. *Spaltung des p-Diäthyldioxychinons.*

10 g des durch Synthese aus Buttersäureester und Oxalester mit Hülfe von Natriummetall dargestellten p-Diäthyldioxychinons werden mit 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser zehn bis zwölf Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler erhitzt. Das Ende der Reaction giebt sich durch die Entfärbung der anfänglich rothvioletten Lösung zu erkennen. Bei der Aufarbeitung des der angesäuerten Lösung durch Aether entzogenen Säuregemisches wird zuerst in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser die hochschmelzende Säure $C_9H_{16}O_4$ erhalten, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren abwechselnd aus Wasser und Chloroform schliesslich bei 174—175° constant wurde. Ich betrachte die Säure als die *hochschmelzende* sym. *Aethylpropylbernsteinsäure.*

I. 0,1613 g gaben 0,3396 CO_2 und 0,1250 H_2O.
II. 0,1633 g „ 0,3428 CO_2 „ 0,1238 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	57,41	57,42	57,25
H	8,57	8,67	8,48

Titration: 0,1264 g Substanz brauchten 18,60 statt 18,45 ccm 0,1 n-Natronlauge.

Das in heissem Wasser schwerlösliche *Baryumsalz*[32]) bildet, durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung gefällt, ein farbloses Krystallpulver.

0,2182 g verloren bei 200° 0,0119 H_2O und gaben 0,1490 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	40,24	40,19
H_2O	5,28	5,45

Der durch Kochen von 4,5 g Säure mit 10 g absolutem Alkohol und 0,5 ccm concentrirter Schwefelsäure dargestellte *Diäthylester* der hochschmelzenden Aethylpropylbernsteinsäure bildet ein farbloses, esterartig riechendes Oel vom Siedepunkt 134—135° unter 16 mm Druck.

0,2155 g gaben 0,5038 CO_2 und 0,1903 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_4$	Gefunden
C	63,89	63,76
H	9,90	9,88

Aus dem Ester wurde durch Verseifung wieder die hochschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure freigemacht, die nunmehr bei 178—179° schmolz, also 4° höher als die durch bloses Umkrystallisiren gereinigte Säure. Die Schwierigkeiten der Feststellung des wahren Schmelzpunktes in der Reihe der dialkylirten Bernsteinsäuren sind durch die Arbeiten vieler Autoren zur Genüge bekannt.

Aus den Mutterlaugen von der hochschmelzenden sym. Aethylpropylbernsteinsäure isolirt man die *niedrigschmelzende* sym. *Aethylpropylbernsteinsäure* mit Hülfe ihres auch in der Kälte schwer löslichen Calciumsalzes (das Calciumsalz der hoch-

[32]) Von A. Willmann, der die Spaltung des p-Diäthyldioxychinons ebenfalls durchgeführt hatte, in seiner Dissertation Basel 1904 beschrieben.



schmelzenden Säure ist in der Kälte viel leichter löslich als in der Hitze). Die Entfernung der letzten Reste von anhaftender hochschmelzender Säure gelingt durch Behandlung mit Petroläther, in welchem die h-Säure fast unlöslich, die n-Säure ziemlich leicht löslich ist, sodass bei fractionirter Krystallisation die niedrigschmelzende sym. Aethylpropylbernsteinsäure schliesslich rein erhalten wird. Sie bildet höckerige, radial aufgebaute Krystallaggregate vom Schmelzp. 97—98°, die in ihrem Aussehen an die Krystalle der n-Methyläthylbernsteinsäure erinnern.

0,1932 g gaben 0,4081 CO_2 und 0,1485 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57,41	57,62
H	8,57	8,60

Wenn man das p-Diäthyldioxychinon nur kurze Zeit, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit Natronlauge kocht, so erhält man wieder die beiden isomeren sym. Aethylpropylbernsteinsäuren neben unverändertem p-Diäthyldioxychinon; irgend ein Zwischenproduct der Reaction aber lässt sich nicht isoliren. Ein derartiges Verhalten ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Umwandlung des oder der Zwischenproducte ins Endproduct mit grösserer Geschwindigkeit verläuft als die Umwandlung des p-Diäthyldioxychinons ins Zwischenproduct.

5. *Verhalten der β-Aethyl-γ-propyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure beim Kochen mit Natronlauge.*

Die durch Verseifen von Aethyloxalessigester mit zehnprocentiger Schwefelsäure hergestellte Butyrylameisensäure [34]), CH_3-CH_2-CH_2-CO-COOH, bleibt beim zehnstündigen Kochen mit überschüssiger fünfprocentiger Natronlauge vollkommen unverändert.

---

[34]) Moritz, Journ chem. Soc. **39**, 13 (1881); Fittig und Dannenberg, diese Annalen **331**, 129 (1904); Willmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2386 (1904).

Beim Erwärmen von 10 g Butyrylameisensäure mit 150 g 75-procentiger Schwefelsäure während $4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade entsteht die *β-Aethyl-γ-propyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure,*

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \quad CO\text{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{-}C\text{-}COOH + H_2O, \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad > O \\ CO\text{-}COOH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO{-}CO \end{array}$$

die der Flüssigkeit mit Aether entzogen wird und nach kurzem Stehen erstarrt. Nach Entfernung anhaftenden Oeles durch Abpressen auf porösem Thon lässt sich die Säure aus Chloroform-Petroläther in farblosen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 110—111° gewinnen.

0,1450 g gaben 0,2982 CO_2 und 0,0845 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_5$	Gefunden
C	56,08	56,09
H	6,59	6,52

Die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Petroläther. Mit Eisenchlorid giebt sie, wie ihre niedrigeren Homologen, eine intensive Rothfärbung.

Durch 14-stündiges Kochen von 5 g Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure mit 10 g Natriumhydroxyd in fünfprocentiger Lösung im Kupferkolben wird ein Säuregemisch gebildet, aus dem zunächst durch fractionirte Krystallisation aus Wasser die hochschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure isolirt wurde. Sie zeigte nach dem abwechselnden Umkrystallisiren aus Chloroform und Wasser genau denselben Schmelzp. 175—176°, wie die auf die gleiche Art gereinigte h-Säure aus p-Diäthyldioxychinon.

0,1600 g gaben 0,3386 CO_2 und 0,1240 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57,41	57,72
H	8,57	8,67

Aus den Mutterlaugen gewann ich durch fractionirte Krystallisation aus Petroläther die niedrigschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure als höckerige, radial gebaute Krystallaggregate vom Schmelzp. 96—97°.

0,1912 g gaben 0,4019 CO_2 und 0,1485 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57,41	57,38
H	8,57	8,69

Zum Nachweis der Identität mit den Säuren aus p-Diäthyldioxychinon diene folgende kleine Tabelle.

	Schmelzpunkt
h-Aethylpropylbernsteinsäure aus p-Diäthyldioxychinon, über den Ester gereinigt	178—179°
h-Aethylpropylbernsteinsäure aus Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure	175—176°
Gemisch beider Säuren	175—176°
n-Aethylpropylbernsteinsäure aus p-Diäthyldioxychinon	97—98°
n-Aethylpropylbernsteinsäure aus Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure	96—97°
Gemisch beider Säuren	96°

Kocht man die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure mit 20-procentiger Natronlauge, so scheint neben den isomeren Aethylpropylbernsteinsäuren, dem Geruch des Rohsäuregemisches nach zu schliessen, etwas Butyrylameisensäure zu entstehen.

IV. Die Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons und des Dioxythymochinons;

von *Heinrich Glaser.*

1. Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons.

Je 10 g p-Diisopropyldioxychinon werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser im Kupferkolben am Rückflusskühler 20—30 Stunden, d. h. bis zum Verschwinden

der ursprünglich dunkelrothvioletten Färbung gekocht (was hier länger dauert als bei den von H. Kappeler untersuchten niedrigeren Homologen). Die nach dem Erkalten angesäuerte Lösung wird von unorganischen Verunreinigungen abfiltrirt und durch Extraction mit Aether erschöpft. Das erhaltene zunächst ölige Säuregemisch wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis das anfänglich durch Oeltröpfchen getrübte Destillat keine saure Reaction mehr giebt. Auwers[35]) hat gezeigt, dass viele alkylirte Bernsteinsäuren mit Wasserdampf flüchtig sind, und dass von den isomeren sym. Dimethylbernsteinsäuren die n-Säure flüchtiger ist als die h-Säure. Ein ähnliches Verhalten liegt auch hier vor, doch ist die Trennung nicht vollkommen. Das Destillat wird extrahirt mit Aether; die weitere Verarbeitung wird unten beschrieben.

2. *Hochschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure.*

Die von flüchtigen Antheilen befreite, zur Reinigung mit etwas Blutkohle versetzte Lösung wird filtrirt und giebt beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation der *hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure*, deren farblose Nädelchen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 185—186° schmelzen.

I. 0,1400 g, bei 125—130° getrocknet, gaben 0,3124 CO_2 und 0,1187 H_2O.

II. 0,1427 g, bei 125—130° getrocknet, gaben 0,3202 CO_2 und 0,1203 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,07	60,86	61,20
H	9,32	9,48	9,43

Gelegentlich, bei vorsichtiger Krystallisation in der Kälte, bekommt man Krystalle mit einer Molekel Krystallwasser.

---

[35]) Diese Annalen **292**, 159 (1896).

0,1815 g verloren bei 180° 0,0144 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7,69	7,93

Die h-Isopropylisobutylbernsteinsäure ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich, in Toluol und Petroläther unlöslich.

Das auf dem üblichen Wege dargestellte *Calciumsalz* scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung als farbloses Krystallpulver ab.

0,1655 g verloren bei 180° 0,0101 Wasser und gaben 0,0818 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	14,74	14,56
H_2O	6,62	6,13

Das *Anhydrid* der h-Isopropylisobutylbernsteinsäure wurde dargestellt durch vierstündiges Kochen von 5 g h-Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrides wurde das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt und schliesslich als farbloses Liquidum vom Siedep. 150° unter 12 mm Druck erhalten.

0,1664 g gaben 0,4055 CO_2 und 0,1377 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3$	Gefunden
C	66,62	66,46
H	9,15	9,26

Wenn man das Anhydrid mit Wasser kocht, so erhält man die h-Säure vom Schmelzp. 185—186° zurück.

3. *Niedrigschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure.*

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnug der hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure bekommt man bei fortgesetztem Eindampfen schliesslich an Stelle von Krystallen Oeltröpfchen, die bald erstarren und aus einem Gemenge von niedrigschmelzender mit wenig hochschmelzender Isopropyliso-

butylbernsteinsäure bestehen. Man kann die beiden Isomeren durch Behandlung mit Toluol oder mit Petroläther trennen, wobei die hochschmelzende Saure ungelöst zurückbleibt; diese Trennungsmethode ist aber nur anwendbar bei Gemischen von viel n-Säure mit wenig h-Säure, während bei ungefähr gleichen Mengen beider Isomeren das Gemisch sich in Petroläther vollständig löst.

Ferner gewinnt man die niedrigschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure aus dem mit Wasserdampf erhaltenen Destillate durch Extraction mit Aether und Krystallisation aus Wasser. Sie bildet würfelartige Krystalle vom Schmelzp. 124°.

I. 0,1590 g gaben 0,3546 CO_2 und 0,1323 H_2O.
II. 0,1688 g „ 0,3769 CO_2 „ 0,1406 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,07	60,82	60,90
H	9,32	9,31	9,32

Das *Baryumsalz* der n-Isopropylisobutylbernsteinsäure fällt beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung in Form farbloser Krystallblättchen aus.

0,2441 g verloren bei 200° 0,0233 H_2O und gaben 0,1458 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	35,46	35,16
H_2O	9,30	9,54

Das *Calciumsalz* der n-Isopropylbutylbernsteinsäure wird in derselben Art abgeschieden wie das Baryumsalz. Es krystallisirt in Form von Nädelchen.

0,1765 g verloren bei 200° 0,0233 H_2O und gaben 0,0810 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ca	13,82	13,52
H_2O	12,41	12,65

Das *Anhydrid* der niedrigschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure entsteht durch Umlagerung aus dem Anhydrid

der hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure, wenn man das letztere nicht im Vacuum, sondern unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Es siedet unter diesen Umständen bei 264° bis 265° und bildet ein schwach gelblich gefärbtes Liquidum.

0,1894 g gaben 0,4613 CO_2 und 0,1554 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3$	Gefunden
C	66,62	66,42
H	9,15	9,18

Durch Kochen mit Wasser lässt sich die n-Isopropylisobutylbernsteinsäure vom Schmelzp. 124° erhalten.

Der Umlagerung des Anhydrids der h-Säure durch Erhitzen in das Anhydrid der n-Säure stellt sich als Gegenstück an die Seite das Verhalten der n-Säure beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre.

0,5 g niedrigschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure wurden im Einschmelzrohre mit 5 g 18-procentiger Salzsäure während sechs Stunden auf 180—220° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte schon die reichliche Krystallisation im Rohre die vollzogene Umwandlung in die hochschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure an, die bei der Aufarbeitung als quantitativ erkannt wurde.

Nach allen diesen Beobachtungen zeigen beide isomeren sym. Isopropylisobutylbernsteinsäuren das typische Verhalten, das für symmetrisch dialkylirte Bernsteinsäuren in den Arbeiten von R. Otto und A. Rössing[36]) und von C. A. Bischoff[37]) zuerst beschrieben und seither mannigfach bestätigt worden ist. Die grössere Flüchtigkeit von Säuren ähnlichen Baues gegenüber den niedriger alkylirten Bernsteinsäuren geht z. B. aus den Zahlen von Auwers[38]) für die Diisopropylbernsteinsäure hervor. Sie ist von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling[39]) zur

---

[36]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2736 (1887).

[37]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2988 (1887).

[38]) Diese Annalen **292**, 160 (1896).

[39]) Journ. chem. Soc. **77**, 654 (1900).

Trennung der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden Säure in analogen Fällen ebenfalls mit Erfolg verwendet worden. Bezüglich der unter dem Namen Isopropylisobutylbernsteinsäure beschriebenen beiden Isomeren von W. A. Beatty vergleiche die Anmerkung [30]) auf Seite 374.

4. Spaltung des Dioxythymochinons.

10 g Dioxythymochinon [40]) werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 g Wasser 20 bis 30 Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht bis zur Entfärbung der Lösung. Das in der früher beschriebenen Art isolirte Säuregemisch lässt sich nicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, dagegen erlauben die Löslichkeitsverhältnisse der Calciumsalze eine Scheidung der beiden Isomeren, insofern das Calciumsalz der niedrigschmelzenden Säure in heissem und kaltem Wasser schwer löslich ist, während dasjenige der hochschmelzenden Säure in der Kälte viel leichter löslich ist als in der Wärme. Man neutralisirt also in nicht zu verdünnter Lösung mit Calciumcarbonat und filtrirt nach völligem Erkalten ab; der Rückstand enthält neben unverbrauchtem Calciumcarbonat das Calciumsalz der niedrigschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure und aus dem Filtrat fällt beim Erwärmen

---

[40]) Ich habe gelegentlich versucht, ob sich zur Darstellung von Dioxythymochinon auch Aethylamin eignet. Das erhaltene Bisäthylamidothymochinon bildet violettrothe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 116°.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
C	67,13	66,97
H	8,86	9,03
N	11,22	11,44

Als Zwischenproduct für die Darstellung von Dioxythymochinon empfiehlt sich dieser Körper aber wenig, denn er ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird deshalb in geringerer Ausbeute erhalten als das Bismethylamidoderivat.

auf dem Wasserbade das Calciumsalz der hochschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure aus.

Die *hochschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure* krystallisirt aus Wasser in farblosen Nädelchen und zeigt zunächst beim Umkrystallisiren den constanten Schmelzp. 199—200°. Krystallisirt man aber aus Chloroform und dann wieder aus Wasser, so steigt der Schmelzpunkt noch bis auf 210°.

0,1543 g gaben 0,3243 CO_2 und 0,1194 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57,41	57,32
H	8,57	8,66

Das *Calciumsalz* der hochschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung in farblosen, derben Blättchen aus.

0,1602 g verloren bei 180° 0,0118 H_2O und gaben 0,0879 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	16,43	16,17
H_2O	7,37	7,37

Die *niedrigschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure* krystallisirt aus Wasser in würfelartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 96°; sie ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

I. 0,1560 g gaben 0,3278 CO_2 und 0,1224 H_2O.
II. 0,1602 g „ 0,3363 CO_2 „ 0,1257 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	51,41	57,31	57,25
H	8,57	8,77	8,78

Das *Calciumsalz* der niedrigschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure lässt sich wie das isomere Salz der h-Säure durch Erwärmen und Einengen der kaltgesättigten Lösung abscheiden. Es unterscheidet sich von jenem durch seine viel

geringere Löslichkeit in kaltem Wasser und durch sein Aussehen, indem es lange Nadeln bildet.

0,1706 g verloren bei 180° 0,0124 H_2O und gaben 0,0943 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	16,43	16,32
H_2O	7,37	7,28

5. Synthese der sym. Aethylisopropylbernsteinsäuren.

Aethylmalonester wurde in Xylollösung mit der berechneten Menge Natrium in die Natriumverbindung übergeführt und darauf mit der äquivalenten Menge α-Bromisovaleriansäureester etwa 50 Stunden lang gekocht. Der auf die übliche Art isolirte Tricarbonsäureester zeigte unter 12 mm Druck einen Siedepunkt von 164°.

I. 0,1727 g gaben 0,3835 CO_2 und 0,1415 H_2O.
II. 0,1831 g „ 0,4067 CO_2 „ 0,1483 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{28}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	60,72	60,57	60,59
H	8,92	9,17	9,06

Bei der Verseifung des Aethylisopropyläthenyltricarbonsäureesters, die zum Theil durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, zum Theil durch Kochen mit Kalilauge bewirkt wurde, ging leider durch einen unglücklichen Zufall ein Theil des Materiales verloren, so dass ich den Rest des Gemisches der beiden Isomeren durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre in die hochschmelzende Säure umlagerte und mich auf die Identificirung der hochschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure beschränkte. Die synthetisch gewonnene h-Säure besass nach dem abwechselnden Umkrystallisiren aus Wasser und Chloroform den Schmelzp. 210°, und ein Gemisch mit der Säure aus Dioxythymochinon zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0,1508 g gaben 0,3164 CO_2 und 0,1194 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57,41	57,22
H	8,57	8,86

Auch das *Calciumsalz* der synthetischen hochschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure zeigte sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem Calciumsalz der durch die Spaltung des Dioxythymochinons gewonnenen h-Säure.

0,2348 g verloren bei 180° 0,0176 H_2O und gaben 0,1282 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	16,43	16,09
H_2O	7,37	7,50

6. *Dioxytoluchinon.*

Für die Darstellung von Dioxytoluchinon verfuhr ich zuerst nach den Angaben von Zincke[41]; später habe ich es vortheilhafter gefunden, aus Toluchinon durch die Einwirkung von concentrirter Methylaminlösung das Bismethylamidotoluchinon zu bereiten und dieses auf Dioxytoluchinon zu verarbeiten; beide Methoden liefern keine guten Ausbeuten, aber die zweite hat den Vorzug, rascher durchführbar zu sein.

Das *Bismethylamidotoluchinon* (Formel I) wird durch Krystallisation aus Benzol als braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

0,1648 g gaben 0,3602 CO_2 und 0,0997 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$	Gefunden
C	59,94	59,61
H	6,71	6,77

Die Reinigung des nach der Zincke'schen Vorschrift oder durch Verseifung des Bismethylamidotoluchinons erhaltenen Di-

[41]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1558 (1883).

oxytoluchinons gelingt am besten durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung, indem das Rohproduct in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst und bis zur Entfärbung mit Zinkstaub gekocht wird. Das mit Wasser gefällte *Tetraoxytoluoltetraacetat* (Formel II) krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 198°; es ist isomer mit dem von J. Thiele[42]) dargestellten Tetraoxytoluoltetraacetat (Formel III).

0,2017 g gaben 0,4101 CO_2 und 0,0933 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8$	Gefunden
C	55,53	55,45
H	4,97	5,17

I.

CH_3; $CH_3.NH$; $=O$; $O=$; $NH.CH_3$

II.

CH_3; $CH_3.CO.O$; $-O.CO.CH_3$; $CH_3.CO.O$; $-O.CO.CH_3$

III.

CH_3; $CH_3.CO.O$; $-O.CO.CH_3$; $-O.CO.CH_3$; $CH_3.CO.O$

oder

CH_3; $-O.CO.CH_3$; $CH_3.CO.O$; $-O.CO.CH_3$; $CH_3.CO.O$

Zum Kochen mit Natronlauge wird das reine Tetraacetat direct verwendet, denn bei der Verseifung oxydirt es sich in der alkalischen Lösung am Luftsauerstoffe rasch zu Dioxytoluchinon. Bei zwei Versuchen mit je 5 g Tetraacetat zeigte sich schon gleich äusserlich eine Verschiedenheit gegenüber dem Verhalten der dialkylirten Dioxychinone. Bei jenen wird die anfänglich violette alkalische Lösung durch das Kochen immer heller und fast völlig farblos, hier aber änderte die alkalische

[42]) Diese Annalen **311**, 351 (1900).

Lösung beim Kochen ihre Farbe von rothviolett in dunkelbraun und eine Entfärbung trat auch nach 40-stündigem Kochen nicht ein. Bei der Aufarbeitung der Lösung durch Ansäuern und Extraction mit Aether wurde eine fast schwarze, syrupöse Masse erhalten, aus der keinerlei krystallisirbare Säure — man hätte Aethylbernsteinsäure oder sym. Dimethylbernsteinsäure erwarten dürfen — isolirt werden konnte.



(Geschlossen den 19. Juni 1908.)

Berichtigungen.

Bd. **359**, S. 343, Z. 7 v. o. statt: $=N.C_6H_5$ (Bz, O) lies: (CH_3) $=N.N.C_6H_5$ (Bz, O)

— S. 381, Z. 10 v. u. statt: „Diacetat" lies: „Monoacetat".

— S. 381, Z. 9 v. u. statt: „Monoacetat" lies: „Diacetat".

— S. 381, Anmerkung statt: „**40**, 2496 (1907)" lies: „**39**, 2496 (1906)".

Bd. **360**, S. 8, Z. 15 v. o. statt: „Dibrom-o-oxybenzylbromids" lies: „Dibrom-o-acetoxybenzylbromids".

JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

E. ERLENMEYER,

R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,

E. FISCHER UND J. VOLHARD

BAND 362

1908

(Nachdruck 1962)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN

JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK



Druck: Lessing Druckerei, Wiesbaden
Verlagsnummer 6216

Inhaltsanzeige des 362. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

362. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut
der Universität Marburg.

I. Ueber die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren;

von *K. Fries* und *W. Klostermann*.

(Eingelaufen am 30. April 1908.)

Eine Durchsicht der in der Literatur bereits beschriebenen homologen Cumarine lässt bemerkenswerthe Unterschiede zwischen dem Cumarin und seinen im Benzolkern alkylirten Derivaten einerseits und den im Pyronring in der 4-Stellung[1]) alkylierten Abkömmlingen andererseits erkennen. Diese, zum Beispiel, sind nahezu geruchlos, und sie geben mit wässrigen Alkalien, auch beim Erwärmen, farblose Salzlösungen der zugehörigen Cumarin- bzw. Cumarsäuren. Jene hingegen besitzen den Wohlgeruch des Waldmeisters; versetzt man sie mit

---

[1]) Die Bezeichnung der Cumarine erfolgt nach M. M. Richter:

CH
5 4 3 CH
6
7 8 1 2 CO
O

Die von uns Ber. d. d. chem. Ges. 39, 871 benutzten Bezeichnungen sind dementsprechend zu ändern.

Alkalilaugen, so entstehen zuerst lebhaft gelbe Lösungen, die allerdings rasch abblassen, um nach einiger Zeit prachtvoll gelbgrüne Fluorescenz anzunehmen, ein Zeichen für die Bildung von Cumarsäuren.[2])

Dass der Ersatz von Wasserstoff im Pyronring durch Alkyl sich auch hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit der die Cumarinsäuren sich aus den Cumarinen bilden, geltend machen würde, war vorauszusehen. Handelt es sich doch dabei um den Uebergang eines Laktons in die entsprechende Oxysäure, also um einen Vorgang, der bekanntlich durch den Eintritt von Alkoholradikalen in die durch Sauerstoff geschlossene Kette stark beeinflusst wird. Wie wir denn auch bereits vor einiger Zeit mittheilen konnten[3]), haben vergleichende Versuche am *7-Methylcumarin* (I), *4,7-Dimethylcumarin* (II) und *3,4,7-Trimethylcumarin* (III) ergeben, dass in dieser Reihenfolge die Spaltung zur Cumarinsäure immer langsamer erfolgt.

I. II. III.

Hiermit übereinstimmende Beobachtungen haben wir inzwischen auch in anderen Fällen gemacht[4]), und ein

---

[2]) Die in 3-Stellung alkylirten Cumarine sind noch wenig untersucht. Nach Pechmann (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 421) soll das *3-Methylcumarin* kräftigen Geruch zeigen. In Alkalien löst es sich farblos und zeigt keine Fluorescenzerscheinungen. Wir hoffen über die 3-Alkylcumarine bald Näheres berichten zu können.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 871 (1906).

[4]) Vergl. auch R. Stoermer u. E. Friderici Ber. d. d. chem. Ges. 41, 348 (1908).

Vergleich zwischen dem *3,4,7-Trimethylcumarin* (III), dem *3-Aethyl-4,7-dimethylcumarin* (IV) und dem *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin* (V) liess erkennen, dass nicht nur mit steigender Zahl, sondern auch mit zunehmender Grösse der Kohlenwasserstoffreste die Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung sinkt, was wieder in Einklang steht mit den bei anderen Laktonen gefundenen Regelmässigkeiten.

IV. V.

CH_3 — C — CC_2H_5 — CO — O; CH_3

CH_3 — C — $CCH_2C_6H_5$ — CO — O; CH_3

Während sich hiernach bei der Bildung der Cumarinsäuren aus Cumarinen bzw. seinen Pyronkernhomologen eine gewisse Regelmässigkeit und eine Uebereinstimmung mit bekannten Thatsachen erkennen lässt, liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung der Cumarine bzw. der Cumarinsäuren in o-Cumarsäuren verwickelter.

Das gewöhnliche Cumarin und seine Benzolkernhomologen werden durch wässriges Kali, auch in starker Concentration, nur ausserordentlich langsam in Cumarsäuren übergeführt. Bei den 4-Methylcumarinen erfolgt dagegen, worauf wir schon früher aufmerksam machten[5]), diese Umwandlung vergleichsweise sehr rasch, während andererseits bei den 3,4-Dialkylcumarinen unter diesen Bedingungen überhaupt keine Cumarsäure gebildet wird.[6])

Merkwürdige Ergebnisse haben die Versuche, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die Cumarine zu den Cumarsäuren zu gelangen, gezeitigt. Wir wollen

[5]) loc. cit.

[6]) Es müssten denn die entsprechenden freien Cumarsäuren, ähnlich den Cumarinsäuren, ganz unbeständig sein und sofort die Cumarin zurückbilden, was mehr wie unwahrscheinlich ist.

hierauf etwas näher eingehen und ziehen zum Vergleich wieder das *7-Methylcumarin* (I), das *4,7-Dimethylcumarin* (II) und das *3,4,7-Trimethylcumarin* (III) heran.

Nach Ebert[7]) wird das *Cumarin* durch Kochen mit Natriumäthylat leicht in die Cumarsäure umgewandelt, das gleiche gilt auch für das *7-Methylcumarin.* Wir haben bei dieser Reaction aber noch ein Zwischenproduct absondern können, den bisher noch nicht bekannten *o-Cumarsäureäthylester* (a) bzw. den *4-Methyl-o-cumarsäureäthylester* (b):

a

$C_6H_4(CH{=}CHCOOC_2H_5)(OH)$

b

$CH_3{-}C_6H_3(CH{=}CHCOOC_2H_5)(OH)$

Diese Ester zeigen ein eigenartiges Verhalten. An und für sich farblos, geben sie mit Alkalien leuchtend gelb gefärbte Salze, die in überschüssiger Lauge sehr schwer löslich sind. Die Verhältnisse erinnern an die Beziehungen zwischen Nitrophenolen und ihren Salzen. Will man nach Hantzsch den gelben Salzen der Ester eine andere Constitution zuertheilen wie den farblosen freien Verbindungen, so käme die folgende chinoïde Formel in Betracht:

$$C_6H_4({=}O)({=}CH{-}CH{=}C(OC_2H_5)(ONa))$$

Für die Annahme, dass bei der Salzbildung eine Umlagerung erfolgt, spricht die Thatsache, dass eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Esters, in der sich die gelbe Form vorfindet, Silbersalz reducirt, während eine gleichartige Lösung der *o-Cumarsäure* keine Reductionswirkung zeigt, ebensowenig auch der *Zimmt-*

[7]) Diese Annalen 226, 35,

säureester. Die aus dem o-Cumarsäureester hierbei entstehenden Oxydationsproducte haben wir noch nicht rein erhalten können, sie werden voraussichtlich einen Entscheid in dieser Frage gestatten. Versuche, aus den gelben Salzen mit Jodmethyl gefärbte Ester zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Die intensiv gelb gefärbte wässrige Lösung der Estersalze fluorescirt nicht, es erfolgt aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam Verseifung zur Cumarsäure und damit das Auftreten von Fluorescenz.

Ganz anders wie das *7-Methylcumarin* (I) verhält sich das *4,7-Dimethylcumarin* beim Kochen mit Natriumäthylat. Es entsteht keine Cumarsäure, vielmehr erhält man zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_4$ und $C_{21}H_{22}O_3$. Der Aethylalkohol betheiligt sich nicht am Aufbau dieser Stoffe, denn sie werden auch mit Natriummethylat gewonnen. Die zwei Reactionsproducte stehen in nahen Beziehungen zu einander. Mit wässrigem Alkali geht die kohlenstoffreichere unter Kohlensäureabspaltung und Wasseraufnahme in die kohlenstoffärmere über:

$$C_{22}H_{20}O_4 + H_2O = C_{21}H_{22}O_3 + CO_2.$$

Beide haben Ketonnatur, besonders ausgeprägte die Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$. Sie giebt leicht ein Hydrazon und ein Oxim und reagirt glatt mit Magnesiumjodmethyl unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{24}O_2$; das zu erwartende Carbinol $C_{22}H_{26}O_3$ hat also ein Molekül Wasser verloren, was bei Grignard'schen Reactionen häufig beobachtet wird. In wässrigen Alkalien löst sich das Keton langsam mit gelber Farbe. Mit Bromwasserstoff erhält man ein wohlcharakterisirtes Additionsproduct $C_{21}H_{22}O_3$HBr, das bereits durch Wasser wieder zerlegt wird, offenbar ein Oxoniumsalz.

Das Keton $C_{22}H_{20}O_4$ ist aus 2 Molekülen des *4,7-Dimethylcumarins* $C_{11}H_{10}O_2$ entstanden. Wir haben

dafür, unter allem Vorbehalt, die Formel (VI) in Betracht gezogen und für die Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$ die Formel (VII):

VI.

VII.

Diese Auffassung der beiden Verbindungen als *3-[2,5-Dimethylhydrocumarilyl]-4,7-dimethyl-cumarin*[8]) und als *1-[2,5-Dimethylhydrocumarilyl]-2,5-dimethylhydrocumarin* trägt ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umwandlungen bisher ausreichend Rechnung.

Die Entstehung des Ketons (VI) aus zwei Molekülen Dimethylcumarin, unter dem Einfluss des Natriumäthylats, in der Annahme, dass *1^1,4-Dimethyl-o-cumarsäureester* als Zwischenproduct auftritt, wird durch die folgenden Formeln verständlich:

---

[8]) Mit dem Namen Hydrocumarilyl bezeichne ich den Rest der Hydrocumarilsäure

Die Bezifferung erfolgt nach M. M. Richter.

a.

Aus Verbindung (a) entsteht dann beim Ansäuern, ähnlich der v. Kostanecki'schen Bildungsweise der *Flavanone* aus *o-Oxychalkonen*, das Keton (VI).

Der Uebergang in das Keton (VII) durch wässriges Alkali erklärt sich in einfacher Weise. Aus dem Lakton wird die β-Ketoncarbonsäure (b) gebildet, die Ketonspaltung erleidet, was zur o-Oxybenzalverbindung (c) führt, die sich dann zum Keton (VII) schliesst.

b.

c.

Bei den obigen Betrachtungen ist die Annahme der leicht erfolgenden Umwandlung der o-Oxybenzalaceton-

derivate (a) und (c) in die Hydrocumaronverbindungen (VI) und (VII) am meisten geeignet Bedenken zu erwecken, denn das *o-Dioxydibenzalaceton*[9]) erleidet eine entsprechende Umwandlung wie es scheint nicht, auf jeden Fall nicht leicht. Dem kann man aber entgegen halten, dass der Einfluss der Methylgruppen auf die Ringbildung einen derartigen Unterschied wohl verstehen lässt.

Zu bemerken ist auch, dass v. Pechmann und Schaal[10]) bei der Umwandlung des *7-Dimethylamido-4-methyl-cumarins* mit schmelzendem Kali in ein Dihydrocumaronderivat die gleiche Voraussetzung gelten lassen wie wir.

Die Formel (c) kommt jedenfalls für das freie Keton nicht in Betracht, denn dieses ist farblos, während alle bisher bekannt gewordenen Oxybenzalacetonverbindungen Farbe zeigen. Auch sind das Hydrazon und die mit Magnesiumjodmethyl entstehende Verbindung $C_{22}H_{24}O_2$, für die wir die folgenden Formeln in Betracht ziehen, alkaliunlöslich, phenolische Hydroxylgruppen können also nicht vorhanden sein.

CH_3 — CH — CH—C(=CH_2)—CH — CH — CH_3 (zwei Dihydrocumaronringe mit O und H_3C bzw. CH_3 am Benzolkern)

oder

CH_3 — CH — C=C(CH_3)—CH — CH — CH_3 (zwei Dihydrocumaronringe mit O und H_3C bzw. CH_3 am Benzolkern)

---

[9]) Chem. Centralbl. 1908, I, 835; Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3455 (1907).

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3692 (1899).

Die Alkalilöslichkeit des Ketons selbst kann mit Formel VII durch den Uebergang in ein Enol erklärt werden, ebenso die Thatsache, dass Jodmethyl auf die mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung des Ketons unter Bildung eines Monomethoxyderivates einwirkt. Ein schwerwiegender Einwand hiergegen ist allerdings das vollkommene Ausbleiben der typischen Enolreactionen; mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein, und mit Kupferacetat findet keine Umsetzung statt.

Es ist darum nicht ganz ausgeschlossen, dass die gelben Alkalisalze des Ketons sich von der Formel c ableiten; unter dem Einfluss des Alkalis müsste der Hydrocumaronring also wieder geöffnet werden.[11]) Die gelbe Farbe der Salze würde so ohne weiteres ihre Erklärung finden, während auf der anderen Seite allerdings die Farblosigkeit des Methoxyderivates, das jetzt als Phenoläther der o-Oxybenzalacetonverbindung (c) zu betrachten wäre, sehr auffällig bliebe.

4,6-Dimethylcumarin verhält sich gegen Natriumäthylat ganz so wie die isomere 4,7-Verbindung. Es entsteht auch hier keine Cumarsäure, vielmehr erhält man ein Keton $C_{21} H_{22} O_2$ von ähnlichen Eigenschaften wie sie das oben beschriebene Isomere zeigt.

3,4,7-Trimethylcumarin (III) endlich wird auch bei stundenlangem Kochen mit Natriumäthylat nur zum Salz der entsprechenden Cumarinsäure aufgespalten, es wurde weder Cumarsäure noch eine den oben beschriebenen Ketonen ähnliche Verbindung erhalten. Das gleiche gilt für das *3-Aethyl-4,7-dimethylcumarin* (IV) und für das *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin* (V).

---

[11]) Diese Annahme hat nichts Unwahrscheinliches. Cumarin wird durch alkoholisches Kali in ähnlicher Weise gespalten. (Vergl. Stoermer u. Kahlert, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1806). Das hydrirte Derivat sollte sich weit leichter öffnen; hinzu kommt hier der Einfluss der Carbonylgruppe.

Zum Schlusse möge noch des Einflusses Erwähnung geschehen, den Alkylgruppen, an Stelle von Wasserstoffatomen, bei der Rückverwandlung der Cumarsäuren in Cumarine ausüben. Versetzt man eine Eisessiglösung der *1*^{1}*,4-* und der *1*^{1}*,5-Dimethyl-o-cumarsäure* mit conc. Salzsäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden vollkommene Umwandlung zu den entsprechenden Dimethylcumarinen statt. *o-Cumarsäure* und *4-Methyl-o-cumarsäure* werden, im auffallenden Gegensatz hierzu, unter den gleichen Bedingungen, auch nach tagelangem Stehen, kaum verändert. Aehnliche Unterschiede beobachtet man, wenn man die Umwandlung der Cumarsäuren in Cumarine mit conc. Schwefelsäure vornimmt, doch treten nebenher, namentlich leicht bei der o-Cumarsäure selbst, Sulfurirungen ein. Das Ende der Reaction ist hier leicht zu erkennen, Cumarsäuren lösen sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung der Cumarine ist dagegen farblos.[12])

Die ausgesprochene Neigung der in 1^1-Stellung alkylirten o-Cumarsäuren, die Cumarine zurückzubilden, ergiebt sich wohl am deutlichsten aus der Thatsache, dass selbst aus einer sodaalkalischen Lösung dieser Säuren sich nach und nach die Cumarine abscheiden.

---

[12]) Die Angabe von F. Peters und H. Simonis (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 837), dass 3,4-Dimethylcumarin sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löst und dass die Lösung fluorescirt, dürfte auf einem Irrthum beruhen.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Cumarin und 7-Methylcumarin.

o-Cumarsäureäthylester.

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH-COOC_2H_5\\OH\end{cases}$$

Zu einer Lösung von 3,5 g Natrium in 70 ccm abs. Alkohol fügt man 10 g Cumarin und kocht das Ganze ca. 8 Stunden auf dem Sandbad. Nach dem Erkalten giesst man die gelbrothe Lösung in Eiswasser, dem 10 ccm Eisessig zugesetzt werden, macht hierauf soda-alkalisch und saugt den krystallinisch ausgeschiedenen *o-Cumarsäureäthylester* ab. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Petroläther und dann aus Benzin unter Zusatz von etwas Thierkohle. Die kleinen, derben Täfelchen schmelzen bei 87°. Ausbeute: 90 % d. Th. Der Ester löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0,1718 g gaben 0,4298 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68,72	68,23
H	6,29	6,33

In stark verdünntem wässrigen Alkali löst sich der Cumarsäureäthylester mit tief gelber Farbe, ohne Fluorescenzerscheinungen. Nach kurzer Zeit tritt aber Fluorescenz auf und die gelbe Farbe verschwindet allmählich, der Ester wird zur *o-Cumarsäure* verseift. Versetzt man die gelbe Lösung des Estersalzes mit etwas stärkerer Lauge, so scheidet sich das Salz in gelben Blättchen aus. Eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Esters ist ebenfalls gelb gefärbt; versetzt man sie mit wässrigem

Silbernitrat und erwärmt einige Zeit, so erhält man einen Silberspiegel.

4-Methylcumarsäureäthylester.

$$CH_3\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}CH{=}CH\,COO\,C_2H_5$$

Die Darstellung dieses Esters entspricht der des oben beschriebenen. Durch Umkrystallisation aus wenig Methylalkohol wird er rein erhalten. Er krystallisirt in prachtvollen, tafelförmigen Gebilden, die bei 105° schmelzen. Von Eisessig, Aceton und Aether wird er leicht aufgenommen, etwas schwerer von Alkohol und von Benzol, in Benzin löst er sich schwer.

0,1726 g gaben 0,4404 CO_2 und 0,1090 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C	69,86	69,59
H	6,84	7,06

Gegen wässriges Alkali und gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sich der Ester genau wie der vorige. Bei der Verseifung entsteht die 4-Methyl-o-cumarsäure, die wir bereits an anderer Stelle[13]) beschrieben haben.

Derivate des 4,7-Dimethylcumarins.

Die Darstellung und die wichtigsten Eigenschaften des *4,7-Dimethylcumarins* und der entsprechenden *1[1],4-Dimethyl-o-cumarsäure* haben wir bereits an anderer Stelle beschrieben.[14]) Hier möge noch einiges zur Ergänzung nachgetragen werden.

---

[13]) Ber. d. d. chem. Ges. 39. 874. Vergl. auch Anm. 1.
[14]) loc. cit.

Das Dimethylcumarin wird in der Natronschmelze (16 g des Cumarins wurden in eine Schmelze aus 120 g Aetznatron und 10 ccm Wasser, die auf 250° erhitzt war, eingetragen) zur *4-Methyl-2,1-salicylsäure* gespalten. Dadurch wird die von vornherein für das Cumarin aus m-Kresol und Acetessigester noch in Betracht zu ziehende Constitution als *4,5-Dimethylcumarin* ausgeschlossen.

Die Umwandlung des Dimethylcumarins in die entsprechende Cumarsäure gelingt nur mit wässrigen Alkalien. Mit Natriumäthylat entstehen zwei Verbindungen $C_{22}H_{20}O_4$ und $C_{21}H_{22}O_3$, die unten näher beschrieben sind.

1^1,4-Dimethyl-o-cumarsäure wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt durch Kohlensäureabspaltung in *1^1,4-Dimethyl-2-oxystyrol* übergeführt. In conc. Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelber Farbe, die aber nach kurzer Zeit verschwindet. Aus der farblosen Lösung fällt Wasser das Dimethylcumarin. Die Neigung der Dimethylcumarsäure das Cumarin zurückzubilden ist so gross, dass selbst aus einer sodaalkalischen Lösung der Säure nach langem Stehen sich, je nach der Concentration der Soda, ein grösserer oder geringerer Teil als Dimethylcumarin abscheidet.

Wird bei der Darstellung des *4,7-Dimethylcumarins* aus m-Kresol und Acetessigester durch conc. Schwefelsäure die Menge der Säure kleiner gewählt, wie wir sie angegeben haben, so entsteht neben dem Cumarin noch eine zweite Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_3$. Wir bezeichnen sie, da man sie glatt in Dimethylcumarin und m-Kresol spalten kann, als *Kresoxyl-4,7-dimethylhydrocumarin* und ziehen für sie die folgende Formel in Betracht:

CH_3 $OC_6H_4CH_3$
C
CH_2
CH_3 CO
O

15 g m-Kresol und 13 g Acetessigester werden unter guter Kühlung mit 10 ccm conc. Schwefelsäure versetzt. Nach ca. 4 Tagen giesst man in Eiswasser. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch des Dimethylcumarins und der Kresoxylverbindung, das sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol leicht trennen lässt.

Das *Kresoxyldimethylhydrocumarin* krystallisirt in meist gut ausgebildeten länglichen Prismen, die sich durch auffallenden Glanz auszeichnen. Es schmilzt bei 220° und siedet ohne Zersetzung. In wässrigem Alkali löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich, beim Kochen ziemlich rasch; aus dieser Lösung fällt es beim Ansäuren wieder unverändert aus. Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether lösen die Verbindung in der Siedehitze ziemlich leicht, Benzin schwerer. Die Ausbeute beträgt ca. 6 g.

0,1793 g gaben 0,5035 CO_2 und 0,1052 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$	Gefunden
C	76,72	76,59
H	6,44	6,56

0,1248 g erhöhten den Siedepunkt von 8,1 ccm Benzol um 0,16°, von 10,3 ccm Benzol um 0,13°.

$C_{18}H_{18}O_3$. Ber. M. 282,14. Gef. 308 und 298.

Durch Erwärmen mit starken Säuren wird das Kresoxylderivat in Dimethylcumarin und m-Kresol gespalten. Am raschsten verläuft diese Reaction mit conc. Schwefelsäure, das m-Kresol wird aber hierbei sulfurirt. Mit conc. Salzsäure erfolgt die Spaltung nur langsam: 1 Theil Substanz wurde mit 10 Theilen conc. Salzsäure 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der grösste Theil der Verbindung wurde unverändert zurückerhalten, der Rest war in Dimethylcumarin und ein Oel gespalten, das mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Es hatte die Eigen-

schaften des *m-Kresols* und konnte durch Umwandlung in das *Tribromderivat* sicher als solches erkannt werden.

I. Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$ und Abkömmlinge.

1-[2,5-Dimethylhydrocumarilyl]-2,5-dimethylhydrocumaron.[15])

45 g feingepulvertes *4,7-Dimethylcumarin* wurden in eine Lösung von 14 g Natrium in 300 ccm abs. Alkohol eingetragen und das Ganze im Oelbad auf 160—170° erhitzt.

Zuerst erstarrt das Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei, der sich beim Kochen bald citronengelb färbt, später braungelb. Nach ca. 15 Stunden verdünnt man mit viel Wasser und kocht weiter, bis alles in Lösung gegangen ist; sollte ein geringer Teil ungelöst bleiben, so fügt man noch etwas Natronlauge hinzu. Man destillirt nun den Alkohol so weit wie möglich ab und säuert die Lösung an, wobei das Reactionsproduct in dicken, meist etwas schmierigen Klumpen ausfällt, die aber bald krystallinisch werden. Durch mehrmaliges Ausziehen mit wässriger Soda befreit man den Niederschlag von Dimethylcumarsäure und anderen, zum Theil stark gefärbten Nebenproducten. Der sodaunlösliche Rückstand besteht zur Hauptsache aus dem erwarteten Keton $C_{21}H_{22}O_3$ und unverändertem Dimethylcumarin, die durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die kompakten Krystalle des Ketons

---

[15]) Wegen der Formulirung und Benennung vergl. den allgemeinen Teil und Anmerkung 8.

lösen sich in der Wärme langsamer wie das Cumarin, scheiden sich andererseits beim Abkühlen aber auch langsamer ab. Die Ausbeute an dem Keton beträgt 48% der theoretisch möglichen.

Ersetzt man bei dieser Reaction das Natriumäthylat durch Natriummethylat, so bleiben die Ergebnisse im wesentlichen dieselben, nur ist die Menge des unverändert zurückerhaltenen Cumarins weit grösser.

I. 0,1837 g Subst. gaben 0,5261 CO_2 und 0,1135 H_2O.
II. 0,1649 „ „ „ 0,4723 „ „ 0,1020 „ .

(I mit Aethylat, II mit Methylat dargestellt.)

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78.22	78,11	78,11
H	6,88	6,91	6,92

0,1240 g erniedrigten den Gefrierpunkt von 19,27 g Benzol um 0,10°.

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. M. 322,17. Gef. M. 328.

Das Keton löst sich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol in der Siedehitze leicht, in Benzin ziemlich schwer. Es besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen[16]) und zeigt die Erscheinungen der Dimorphie. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 185,5°, die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einem gelblichen

---

[16]) Herrn Privatdocenten Dr. Schwandtke verdanken wir die folgenden Angaben: Die Krystalle sind monoklin, eine Kombination eines Prismas p mit 2 Schiefendflächen u und v. Die gemessenen Winkel sind:

p : p = 84° 57′ (Die spitze Kante in der Symmetrieebene) u : p = 70° 20′
u : v = 57° 10′ v : p = 72° 8′

Die Flächen spiegeln gut, doch geben die Prismenflächen doppelte Signale. Die Winkel sind daher nur Annäherungswerthe. Das Prisma ist oft bis zur Berührung der oberen und unteren Schiefendfläche verkürzt. Die Krystalle ähneln dann regulären Octaedern.

Glase, das schon zwischen 93 und 95° schmilzt, gegen 140° aber wieder vollständig fest wird; Verflüssigung tritt jetzt erst wieder bei 185,5° ein. Die glasige Modification hält sich, trocken aufbewahrt, lange unverändert. In Berührung mit Lösungsmitteln geht sie hingegen rasch in die krystallisirte Form über.

Durch wässrige Alkalien wird das Keton langsam gelöst, auch von kochender Sodalösung wird es etwas aufgenommen. Aus den gelben alkalischen Lösungen scheidet concentrirte Kalilauge ein rothes Oel ab, offenbar ein Salz, das sich in Wasser löst und mit Säuren das unveränderte Keton zurückgiebt. Kochende starke Lauge löst das Keton rasch, lässt es im übrigen aber unangegriffen.

Auch mit Säuren bildet die Verbindung zum Theil gut charakterisirte, gelb gefärbte Salze, die aber bereits durch Wasser wieder zerlegt werden. Leitet man z. B. trockenen Bromwasserstoff in eine Benzol- oder Chloroformlösung des Ketons, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines gelben, krystallisirten Salzes, das trocken ziemlich beständig ist, mit Wasser aber farblos wird und das Keton zurückbildet. Die abfiltrirte wässrige Lösung wurde mit Natronlauge titrirt:

0,2140 g Subst. entsprachen 4,77 ccm $^1/_{10}$n-Natronlauge.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3 . HBr$	Gefunden
HBr	20,08	18,05

Gegen starke wässrige Säuren ist das Keton bei höheren Temperaturen (120—140°) nicht widerstandsfähig. Namentlich Jodwasserstoffsäure zersetzt es ziemlich schnell; die Reaction verläuft aber complicirt, unter anderem wurde Dimethylcumarin gebildet und ein Oel, das Dimethylhydrocumaron[17]) zu enthalten scheint.

[17]) Vergl. die folgende Abhandlung.

Eigenartig, aber noch nicht aufgeklärt, ist auch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. Das Keton wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch aufgenommen. Aus der orangerothen Lösung fällt wenig Wasser einen harzigen, gelben Körper, der sich in etwas mehr Wasser wieder löst.

Die Einwirkung von Säuren auf das Keton soll nochmals eingehend bearbeitet werden, ebenso das Verhalten gegen Oxydations- und Reductionsmittel, da die bisherigen Versuche nicht zu greifbaren Ergebnissen geführt haben.

Der Ketoncharakter der Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$ lässt sich an den Reactionen mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und mit Magnesiumjodmethyl erkennen. Die entstehenden Umsetzungsproducte mögen der Reihe nach beschrieben werden.

Oxim $C_{21}H_{23}O_3N$. 5 g Keton werden in Alkohol gelöst, 5 g salzsaures Hydroxylamin und eine wässrige Lösung von 4 g kalz. Soda hinzugefügt und das Ganze dann so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Alkali sich nicht mehr gelb färbt. Man fällt mit Wasser, saugt ab und krystallisirt nach dem Trocknen aus Benzol um. Kleine, häufig miteinander verwachsene Täfelchen, die bei 220° schmelzen.

0,1703 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 10° und 757,5 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}O_3N$	Gefunden
N	4,16	4,46

Das Oxim löst sich in Alkalien farblos, beim Erwärmen tritt aber schwache Gelbfärbung ein, die auf Zusatz von viel Wasser langsam wieder verschwindet.

Hydrazon $C_{27}H_{28}O_2N_2$. Zu einer Lösung von 2 g Keton in 10 ccm Eisessig setzt man 2,6 g Phenylhydrazin und kocht einige Zeit bis Krystallausscheidung stattfindet, giesst in Wasser und filtrirt ab. Aus Alkohol

erhält man feine, schwach gelbstichige Nadeln vom Schmelzpunkt 198°.

0,1715 g Substanz gaben 9,8 ccm Stickgas bei 12,2° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{28}O_2N_2$	Gefunden
N	6,81	6,75

Das Hydrazon ist in wässrigem Alkali unlöslich, mit alkohol. Kali färbt es sich gelbbraun.

Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf das Keton.

Verbindung $C_{22}H_{24}O_2$.[18]

CH_3 CH_3

CH CH

CH—C—CH

H_3C CH_3

O CH_2 O

In eine Aetherlösung von Magnesiumjodmethyl, die in bekannter Weise bereitet wird, trägt man so lange feingepulvertes Keton ein, bis die dabei zuerst stets auftretende Gelbfärbung nicht mehr verschwindet. Die Reaction verläuft sehr lebhaft. Nach einiger Zeit versetzt man das Reactionsgemisch mit Eisstückchen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, hebt die ätherische Lösung ab und krystallisirt den beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Körper aus Alkohol um. Man erhält grosse, prachtvoll ausgebildete Krystalle, die denen des Ketons sehr ähneln und bei 145° schmelzen. Alkohol, Eisessig und Benzol nehmen die Verbindung in der Siedehitze ziemlich leicht auf, Benzin schwer. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe. Die Ausbeute beträgt ca. 75% der Theorie.

[18] Vergl. die Einleitung.

0,1551 g Subst. gaben 0,4664 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_2$	Gefunden
C	82,45	82,01
H	7,55	7,68

Die Verbindung ist in wässrigem Alkali, auch beim Erwärmen, unlöslich. Mit alkoholischem Kali tritt wieder ganz schwache Gelbfärbung auf, die auf Wasserzusatz langsam verschwindet.

Einwirkung von Alkyljodiden auf das Keton.

Sie führt in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Alkoxyverbindungen, wie aus dem Verhalten gegen Jodwasserstoff hervorgeht.

Methoxyverbindung $C_{22}H_{24}O_3$. 3 g Keton nimmt man in 30 ccm Alkohol auf und giebt dazu eine Lösung von 0,22 g Natrium in 5 ccm Alkohol, wobei sich die Flüssigkeit gelbroth färbt. Nachdem man noch 1,6 g Jodmethyl hinzugefügt hat, kocht man so lange, bis die Lösung nur noch schwach gefärbt erscheint und eine mit Wasser versetzte Probe neutral reagirt. Der Alkohol wird abgedunstet, der schmierige Rückstand mit Wasser nachgewaschen und mit Methylalkohol überschichtet. Das harzige Product zerfällt nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver, das man scharf absaugt und zur Trennung von unverändertem Keton in Alkohol aufnimmt und mit verdünnter Natronlauge wieder ausfällt. Aus Methylalkohol krystallisirt die Methoxyverbindung in langen, flachen Tafeln, die bei 165° schmelzen. In Aceton, Chloroform und Benzol löst sie sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, in Alkohol und Eisessig erst beim Erwärmen, in Benzin ist sie schwerer löslich.

0,1234 g Subst. gaben 0,3552 CO_2 und 0,0798 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_3$	Gefunden
C	78,53	78,50
H	7,19	7,23

Auch die Methoxyverbindung giebt, wie die übrigen in wässrigen Alkalien unlöslichen Derivate des Ketons, auf Zusatz von starker Kalilauge zur alkoholischen Lösung eine schwache Gelbfärbung, die in diesem Fall auf Zusatz von Wasser sofort wieder verschwindet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der Zeissel'schen Methode wird die in das Keton eingetretene Methylgruppe wieder als Jodmethyl abgespalten, das Keton wird dabei vollkommen zerstört.

0,2288 g Subst. gaben 0,1577 g AgB.

Berechnet für ein OCH_3	Gefunden
9,28	9,38

Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit braunrother Farbe.

Aethoxyverbindung $C_{23}H_{26}O_3$. Die Darstellung und Reinigung geschieht wie vorher. Aus Alkohol erhält man hübsche derbe Prismen, die bei 156° schmelzen.

0,1549 g Subst. gaben 0,4448 CO_2 und 0,1042 H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}O_3$	Gefunden
C	78,81	78,31
H	7,48	7,52

Gegen Alkali und gegen conc. Schwefelsäure verhält sich die Aethoxyverbindung wie die vorige, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche.

In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich in geringer Menge eine Verbindung, die in derben Nädelchen krystallisirt und bei 116° schmilzt. Sie verhält sich wie das Aethoxyderivat, giebt mit alkohol. Kali aber keine Gelbfärbung (Gef. C 73,03, H 8,01).

II. Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$.

3-[2,5-Dimethylhydrocumarilyl]-4,7-dimethyl-cumarin.

Es ist diese Verbindung, wie bereits im allgemeinen Theil betont wurde, das bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf *4,7-Dimethylcumarin* zuerst auftretende Reactionsproduct, aus dem erst unter der Einwirkung des wässrigen Alkalis das Keton $C_{21}H_{22}O_3$ sich bildet. Wenn man dann bei der für die Darstellung dieses Ketons oben gegebenen Vorschrift, nach dem Kochen des Reactionsgemisches, nicht mit Wasser verdünnt, sondern den beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrenden Kolbeninhalt direkt absaugt, so erhält man zur Hauptsache die Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$. Von unverändertem Dimethylcumarin und von bereits entstandenem Keton $C_{21}H_{22}O_3$ befreit man sie durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig. Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, die unter Zersetzungserscheinungen bei 257° schmelzen. Sie löst sich leicht in Benzol, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und in Benzin.

0,1664 g Subst. gaben 0,4609 CO_2 und 0,0863 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$	Gefunden
C	75,83	75,54
H	5,79	5,80

Kocht man 1 g der Substanz mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 6 ccm Alkohol ca. 6 Stunden, so erhält man zum Theil die Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$. Leichter gelingt diese Umwandlung mit verdünntem wässrigem Alkali,

worin sich der Körper beim Kochen mit gelber Farbe allmählich löst. Hält man einige Zeit im Sieden und setzt dann Salzsäure zu, so wird, unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, das Keton vom Schmelzpunkt 185° ausgefällt.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$ mit orangerother Farbe, aus der mit wenig Wasser ein weisser Körper abgeschieden wird, der mit mehr Wasser wieder in Lösung geht.

Mit Phenyhydrazin und mit Hydroxylamin tritt die Verbindung ziemlich rasch in Reaction; die entstehenden Producte haben aber keine guten Eigenschaften, wir konnten sie bisher nicht rein erhalten.

Derivate des 4,6-Dimethylcumarins.

Das *4,6-Dimethylcumarin* ist bereits von Hantzsch[19]) und von Pechmann[20]) aus p-Kresol und Acetessigester dargestellt worden, genauere Angaben über seine Gewinnung und seine Eigenschaften fehlen aber. Wir haben bei der Darstellung dieselben Bedingungen gewählt, wie bei dem isomeren *4,7-Dimethylcumarin* und erhielten so das Cumarin in einer Ausbeute von ca. 40% der Theorie. Es krystallisirt in langen, flachen Tafeln, die bei 150° schmelzen. In Eisessig, Benzol und Aceton löst es sich beim Erwärmen sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Benzin und in Wasser.

Wässrige Alkalien nehmen es beim Erwärmen farblos auf, ohne Fluorescenzerscheinung. Auch in conc. Schwefelsäure ist es farblos löslich. Durch Kochen mit Natriumäthylat wird es nicht in die entsprechende Cumarsäure umgewandelt, sondern in eine Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$, die dem oben beschriebenen Isomeren ähnlich

19) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1298 (1886).
20) „ „ „ „ „ 32, 3690 (1899).

ist. Die *1¹,5-Dimethylcumarsäure* erhält man hingegen bei längerem Kochen mit wässrigen Alkalien.

1¹,5-Dimethyl-o-cumarsäure.

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3){=}\text{CH}-\text{COOH}$$

Die Umwandlung des *4,6-Dimethylcumarins* bzw. der entsprechenden Cumarinsäure in die *1¹,5-Dimethyl-o-cumarsäure* gelingt nicht ganz so leicht wie bei dem *4,7-Dimethylcumarin.* Man muss stärkere Kalilauge verwenden, um gute Ausbeuten zu erhalten.

30 g *4,6-Dimethylcumarin* werden 4 Stunden mit 150 ccm 40⁰/₀iger Kalilauge gekocht, die Lösung hierauf angesäuert und nun wieder schwach sodaalkalisch gemacht. Nach einiger Zeit saugt man von unverändertem Dimethylcumarin ab und fällt nunmehr die Cumarsäure mit Salzsäure aus. Man reinigt die Verbindung, indem man in Methylalkohol löst und vorsichtig nach und nach Wasser hinzufügt. Kleine, blättchenartige Krystalle, die bei ca. 138° unter Kohlensäureabspaltung Zersetzung erleiden, wobei das *1¹,5-Dimethyl-2-oxystyrol* entsteht.

0,1704 g Subst. gaben 0,4288 CO_2 und 0,0968 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68,72	68,63
H	6,29	6,35

Die *1¹,5-Dimethylcumarsäure* ist in Wasser, Benzol und in Benzin ziemlich schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. In ihrem chemischen Verhalten schliesst sie sich eng an die oben beschriebene isomere 1¹,4-Dimethylverbindung an.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$.

Betreffs der Auffassung dieser aus dem *4,6-Dimethylcumarin* mit Natriumäthylat entstehenden Verbindung, ihrer Benennung und Formulirung verweise ich auf den allgemeinen Theil und auf die oben gegebene Beschreibung des Isomeren.

Die Verbindung $C_{21}H_{22}O_3$ ist noch nicht so eingehend untersucht wie das isomere Derivat aus dem *4,7-Dimethylcumarin*, nach den bisherigen Versuchen entsprechen sich aber die Isomeren in Bezug auf ihr chemisches Verhalten vollkommen. Eine Verbindung $C_{22}O_{20}O_4$, wie sie beim 4,7-Dimethylcumarin als Zwischenproduct bei der Bildung des Ketons $C_{21}H_{22}O_3$ beobachtet wurde, haben wir hier bisher nicht erhalten können.

Zur Darstellung des Ketons verfuhren wir in derselben Weise wie bei dem Isomeren. Die Verarbeitung des Reactionsgemisches geschah auf etwas andere Art. Nachdem durch Zusatz von Wasser und erneutes Kochen der gelbbraune Krystallbrei, der sich bei der Behandlung von 2,6-Dimethylcumarin mit Natriumäthylat gebildet hatte, in Lösung gegangen war, wurde der Alkohol möglichst abdestillirt und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Das sich ausscheidende Product bestand zur Hauptsache aus unverändertem Cumarin und dem gesuchten Keton. Dieses lässt sich durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge von dem Cumarin fast vollkommen trennen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Man erhält es so in derben, farblosen Krystallen, die bei 199° schmelzen.

0,1411 g Subst. gaben 0,4034 CO_2 und 0,0888 H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3$	Gefunden
C	78,22	77,97
H	6,88	7,04

Das Keton löst sich in Chloroform und Aceton sehr leicht, schwerer in Aether, Alkohol und in Eisessig, schwer

in Benzol und in Benzin. Mit wässrigen Alkalien geht es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch mit gelber Farbe in Lösung, auch in kochender Sodalauge löst es sich etwas. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelbrother Farbe auf, es wird dabei aber verändert.

Oxim $C_{21}H_{23}O_3N$. Durch Kochen gleicher Mengen des Ketons und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung unter Zusatz wässriger Soda dargestellt. Aus Benzin erhält man es in mikroskopisch kleinen Nädelchen, die bei ca. 120° unscharf schmelzen. Der Schmelzpunkt ist im Vergleich zu dem des Oxims aus dem isomeren Keton auffallend niedrig, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind durchaus andere. Diese Verschiedenheit bedarf noch der Aufklärung.

0,1965 g Subst. gaben 6,5 ccm Stickgas bei 9,8° C und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}O_3N$	Gefunden
N	4,16	3,84

3-Aethyl-4,7-dimethyl-cumarin.

CH_3, C, CC_2H_5, H_3C, CO, O

14 g m-Kresol vermischt man mit 15 g Aethylacetessigester und giebt unter Kühlung 10 ccm conc. Schwefelsäure hinzu. Nach ca. 1 tägigem Stehen giesst man auf Eis und krystallisirt dann das sich in dicken Brocken ausscheidende Aethyl-dimethylcumarin aus Alkohol um. Das in langen, spiessförmigen Nadeln krystallisirende Cumarin schmilzt bei 87°. Es ist in Alkohol, Benzol

und in Eisessig in der Wärme leicht löslich, in Benzin ziemlich schwer.

0,1865 g gaben 0,5286 CO_2 und 0,1185 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2$	Gefunden
C	77,19	77,20
H	6,98	7,11

In Alkalilaugen löst sich beim Erwärmen das Aethyldimethylcumarin langsam farblos auf zum Salz der entsprechenden Cumarinsäure, das bereits durch Kohlensäure wieder zerlegt wird. Selbst bei stundenlangem Kochen mit starken wässrigen Alkalien bildet sich keine Cumarsäure. Auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Cumarin geht die Reaction nicht über die entsprechende Cumarinsäure hinaus. Bei fortgesetztem Kochen mit dem Alkoholat treten geringe Zersetzungserscheinungen ein, die sich durch die Bildung harziger Producte bemerkbar machen.

3-Benzyl-4,7-dimethyl-cumarin.

CH_3
C
$CCH_2C_6H_5$
H_3C
CO
O

10 g Benzylacetessigester und 7 g m-Kresol werden in der gleichen Weise, wie es beim vorigen Beispiel beschrieben ist, condensirt und weiter verarbeitet. Man erhält so das Benzyldimethylcumarin, das aus Alkohol in langen, weissen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Alkohol, Benzol und in Eisessig, schwer in Aether und in Benzin.

0,1497 g Subst. gaben 0,4471 CO_2 und 0,0826 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$	Gefunden
C	81,78	81,45
H	6,10	6,17

Gegen Alkali und gegen Natriumäthylat verhält sich das Benzyldimethylcumarin ähnlich wie die vorher beschriebene Verbindung. Während diese aber mit dem Alkohol einen gelblichen Niederschlag giebt, erhält man bei jener eine weisse Fällung des cumarinsauren Salzes.

Vergleichende Versuche über Cumarinsäurebildung.

Je ein Gramm der Cumarine, die möglichst gleichmässig fein verrieben waren, wurde mit 15 ccm 33%iger Kalilauge im Oelbad eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde, wenn nötig, filtrirt und durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat die cumarinsauren Salze in die Cumarine zurückverwandelt. Die Cumarsäuren wurden durch Salzsäure ausgefüllt.

	Cumarin	7-Methyl-cumarin	4,7-Dimetyl-cumarin	3,4,7-Trimethyl-cumarin
Nach Beginn des Siedens löste sich in	2 Min.	4 Min.	14 Min.	Nach 1/2 Stunde 0,49 g ungelöst
CO_2 fällte	0,94 g	0,99 g	0,74 g	0,51 g
HCl fällte	0,04 g	Spuren	0,24 g	—

Exacter und mit weniger Fehlerquellen belastet ist die folgende Versuchsanordnung:

1/100 Mol. Gew. in Grammen der verschiedenen Cumarine wurde in einem Gemisch von 20 ccm Aceton und 40 ccm Alkohol gelöst und bei 20° mit 5 ccm 10%iger Natronlauge versetzt. Nach 10 Min. wurde in 275 ccm Wasser gegossen und nach 1/2-ständigem

Stehen die unveränderten Cumarine abfiltrirt. Die in den Laugen befindlichen Cumarinsäuren wurden durch Salzsäure in die Cumarine zurückverwandelt. Die Löslichkeit der Cumarine in dem Gemisch von Aceton, Alkohol und Wasser haben wir bestimmt und bei den gefundenen Gewichten entsprechend in Anrechnung gebracht. Cumarsäurebildung findet unter diesen Versuchsbedingungen kaum statt.

Bei vollkommen gleichen Bedingungen konnten miteinander verglichen werden:

I. *7-Methyl- und 4,7-Dimethylcumarin.*

II. *4,7-Dimethylcumarin, 3,4,7-Trimethyl- und 3-Aethyl-4,7-dimethyl-cumarin.*

III. *3-Aethyl-4,7-dimethyl- und 3-Benzyl-4,7-dimethyl-cumarin.*

Bei der Gruppe (II) wurde zur Vermeidung von Hydrolyse, die bei den Salzen der in 1^1-Stellung alkylirten Cumarinsäuren besonders stark ist, den 275 ccm Wasser 5 ccm $30^0/_0$ige Natronlauge hinzugefügt.

Bei Gruppe (III) gaben wir von vornherein statt der 5 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge 6 ccm $30^0/_0$iger Lauge hinzu.

Setzt man die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung in Cumarinsäuren unter den oben gegebenen Bedingungen erfolgt für das *4,7-Dimethylcumarin* = 100, so verhalten sich die Umwandlungsgeschwindigkeiten in der *ersten Gruppe*, der Reihe nach, wie 150 : 100, in der *zweiten Gruppe*, wie 100 : 75 : 45 und in der dritten Gruppe wie 45 : 35.

Die Zahlen machen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit; die Unterschiede sind aber so erhebliche, dass sich die im allgemeinen Teil erörterten Gesetzmässigkeiten ohne Weiteres ablesen lassen

---

II. Ueber die Reduction von Cumarinen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung;

von *K. Fries* und *G. Fickewirth.*

Versuche, das umständliche Verfahren zur Reduction der *Cumarine* zu *Hydrocumarinen* durch ein einfacheres und ergiebigeres zu ersetzen, indem wir die Cumarine mit Zinkstaub in alkalischer Lösung behandelten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Sie haben aber zu Ergebnissen geführt, die einige Beachtung verdienen, und die ein weiteres Beispiel für das abweichende Verhalten der im Pyronring alkylirten Cumarine gegenüber dem gewöhnlichen Cumarin bilden.

Wird eine alkalische Lösung des *Cumarins*, unter Zusatz eines grossen Ueberschusses von Zinkstaub, mehrere Stunden gekocht, so tritt zur Hauptsache die normale Reaction ein, es bildet sich die Melilotsäure. Daneben entstehen zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_6$. Bereits Zwenger[1]) hatte bei der Reduction des Cumarins mit Natriumamalgam neben Melilotsäure einen Körper $C_{18}H_{18}O_6$ erhalten und später hat dann Dyson[2]) durch Synthese nachweisen können, dass es sich um eine *Tetrahydrodicumarsäure* (I) handelt. Die untereinander etwas abweichenden Befunde von Zwenger und Dyson dürften ihre Erklärung darin finden, dass sie Gemische in Händen hatten. Tetrahydrodicumarsäure ist eine symmetrisch disubstituirte Bernsteinsäure, man kann darum bei ihrer Bildung zwei isomere Modificationen erwarten. Wie schon angedeutet wurde, haben wir diese thatsächlich erhalten, sie liessen sich leicht in reinem Zustand gewinnen; wir wollen sie als α- und *β-Tetrahydrodicumarsäure* unterscheiden. Aus

---

1) Diese Annalen, Suppl. 8, 32.

2) Journ. of the chem. Society 51, 63.

einer jeden der isomeren Säuren erhält man ein besonderes *Tetrahydrodicumarin* (II), die entsprechend als α- und β-Verbindung unterschieden werden mögen.

I.

II.

Wird das *4,7-Dimethylcumarin*[3]), in ganz derselben Weise wie das Cumarin, der Einwirkung von Alkali und Zinkstaub unterworfen, so sind die Ergebnisse durchaus andere. Es entstehen nebeneinander 3 Verbindungen, das *Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol*[4]) (III), das *1[1],4-Dimethyl-2-oxy-styrol* (IV) und *Thymol* (V):

III. IV. V.

Je nach der Dauer der Einwirkung kann man eine jede der 3 Verbindungen als Hauptproduct der Reaction gewinnen.

Wie eingehende Versuche zeigten, entsteht zuerst das *Oxythymol* (III). Welche Rolle der Zinkstaub bei der

---

[3]) Wegen der Bezeichnung der Cumarine vergl. vorige Abh. Anm. 1.

[4]) Wir werden der Einfachheit halber die Verbindung im Text Oxythymol benennen.

Bildung des Alkohols spielt, ist nicht recht ersichtlich, handelt es sich hierbei doch gar nicht um einen Reductionsvorgang; ohne den Zusatz des Zinkstaubs verläuft die Reaction aber in anderer Richtung. Man muss sich die Umwandlung des *Dimethylcumarins* in das *Oxythymol* wohl so vorstellen, dass aus der *1[1],4-Dimethyl-o-cumarsäure* (a), die sich unter den Versuchsbedingungen leicht bildet[5]), durch Wasseranlagerung *β-Methyl-β-[2-oxy-4-methylphenyl]-hydracylsäure* (b) entsteht, die dann beim Kochen Kohlensäure abspaltet.[6])

a. H_3C–C_6H_3(OH)–C(CH_3)=CHCOOH

b. H_3C–C_6H_3(OH)–C(CH_3)(OH)—CH_2COOH

Die von vornherein möglich erscheinende Annahme, dass aus der Dimethylcumarsäure (a) zuerst das *Dimethyl-o-oxystyrol* (IV) entsteht, das dann unter Wasseraufnahme Oxythymol bildet, ist ausgeschlossen, denn dieses geht beim Kochen in alkalischer Lösung wohl allmählich in die Styrolverbindung über, der umgekehrte Vorgang findet aber nicht statt. Rasch vollzieht sich die Umwandlung des Alkohols (III) in das Vinylderivat (IV) unter dem Einfluss von starken Säuren oder beim Erhitzen für sich.

Diese so leicht erfolgende Wasserabspaltung hat uns nicht im Zweifel gelassen, welche der für das Oxythymol anfangs in Betracht kommenden Formeln (c) und (d) die richtige ist. Es kann sich nur um den tertiären Alkohol (c) handeln; der primäre Alkohol (d) dürfte nur schwierig Wasser abspalten und würde dann wohl auch wesentlich in *2,5-Dimethyl-hydrocumaron* (e) übergehen.

5) Vergleiche die vorige Abhandlung.

6) Diese Reaction entspricht der Umwandlung der β-[o-Nitrophenyl]-hydracrylsäure bzw. ihres Laktons in o-Nitrostyrol, beim Kochen mit Wasser.

c. d. e.

CH_3 — $C(OH)CH_3$ — OH — H_3C

CH_3 — CH—CH_2OH — OH — H_3C

CH_3 — CH — CH_2 — O — H_3C

Das aus der *2,5-Dimethylhydrocumarilsäure* leicht erhältliche Hydrocumaronhomologe [7]), findet sich aber nicht unter den Producten der Wasserabspaltung aus dem Oxythymol, gleichgültig auf welche Art dieselbe ausgeführt wird. Es entsteht vielmehr ausschliesslich das mehrmals erwähnte *Dimethyl-o-oxystyrol* (IV), das allerdings, je nach den Reactionsbedingungen, zum Theil oder vollständig in sein dimoleculares Polymere übergeht. Dasselbe Styrolderivat haben wir auf bequemere Weise durch trockene Destillation der *1¹,4-Dimethylcumarsäure* erhalten. Wir haben darüber bereits an anderer Stelle berichtet [8]) und haben dort auch die Beziehungen zwischen den einfachen und polymeren o-Oxystyrolen erörtert.

Während Chlor- und Bromwasserstoffsäure in der Wärme das Oxythymol direct in das polymere Vinylphenolderivat umwandeln, wirkt Jodwasserstoffsäure in ganz anderer Weise auf den Alkohol ein. Es entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$, die sich aus 2 Molekülen des Alkohols unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser bildet. Sie ist isomer mit dem dimolekularen Dimethyloxystyrol, zeigt aber ganz andere Eigenschaften und erweist sich identisch mit einem von Gaebel [9]) aus m-Kresol und Aceton gewonnenen Condensationsproduct, dem er die folgende Formel giebt:

---

[7]) Vergl. die folgende Abhandlung.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 367 (1908).

[9]) Dissertation Marburg 1903.

$$H_3C-C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)_2-O-(CH_3)_2C\\ O\end{matrix}>C_6H_3-CH_3$$

die auch wir annehmen, da sie die Bildung der Verbindung aus Oxythymol leicht verstehen lässt.

Das Vorkommen des *1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrols* unter den Reactionsproducten der Einwirkung von Alkali und Zinkstaub auf das *4,7-Dimethylcumarin* ist, nach den obigen Betrachtungen, durch seine Bildung aus dem Oxythymol zu erklären. Dementsprechend wird mit zunehmender Reactionsdauer die Ausbeute an dem Alkohol immer kleiner, die an dem Vinylphenol nimmt dagegen zu. Dieses fällt dann weiterhin der Reduction anheim und es bildet sich so das *Thymol.*

Unterwirft man an Stelle des 4,7-Dimethylcumarins die zugehörige *1¹,4-Dimethylcumarsäure* in alkalischer Lösung der Einwirkung des Zinkstaubs, so bleiben, wie man voraussehen konnte, die Ergebnisse dieselben. Das normale Reductionsproduct der Dimethylcumarsäure, die *1¹,4-Dimethylhydrocumarsäure* (VII) erhält man durch Reduction mit Natriumamalgam. Die Säure ist sehr unbeständig, sie geht bereits im festen Zustand, bei gewöhnlicher Temperatur, in ihr Anhydrid, das *4,7-Dimethylhydrocumarin* (VIII) über.

VII. $H_3C-C_6H_3(OH)-CH(CH_3)CH_2COOH$

VIII. $H_3C-C_6H_3<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ O-\!-\!-\!-CO\end{matrix}$

Von den in 4-Stellung alkylirten Homologen des Cumarins haben wir noch das *4,6-Dimethylcumarin* auf sein Verhalten gegen Alkali und Zinkstaub untersucht.

Es verhält sich genau so wie das *4,7-Dimethylcumarin.* Man erhält zur Hauptsache zwei Verbindungen, *Dimethyl-[2-oxy-5-methyl-phenyl]-carbinol* (IX) und *1[1],5-Dimethyl-2-oxy-styrol* (X)[10]), die ihren oben genannten Isomeren durchaus gleichen. Das dem Thymol entsprechende *2-Oxy-5-methyl-cumol* (XI) scheint sich wesentlich schwerer zu bilden, wir haben es noch nicht rein erhalten können.

IX. H_3C–C_6H_3(OH)–$C(OH)(CH_3)$–CH_3

X. H_3C–C_6H_3(OH)–$C(CH_3)$=CH_2

XI. H_3C–C_6H_3(OH)–$CH(CH_3)$–CH_3

3,4,7-Trimethylcumarin wird durch Zinkstaub in alkalischer Lösung kaum merklich angegriffen.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf Cumarin.

Es entsteht zur Hauptsache Melilotsäure, daneben erhält man zwei wahrscheinlich stereoisomere Tetrahydrodicumarsäuren, die als α- und β-Säure unterschieden werden.

1. Melilotsäure.

100 g *Cumarin* werden in 300 ccm 10%iger Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit auf 2 Liter aufgefüllt und dann, nach Zusatz von 200 g Zinkstaub, das Ganze 15 Stunden gekocht. Man gibt nun noch zweimal je 100 g Zinkstaub und 200 ccm Natronlauge hinzu und kocht jedesmal weitere 10 Stunden. Nach Ablauf dieser

[10]) Vergl. Fries u. Fickewirth loc. cit.

Zeit saugt man vom Zinkstaub scharf ab, wäscht diesen mehrmals mit heissem Wasser nach, säuert die alkalische Lösung mit Salzsäure an und äthert das Reactionsproduct aus.

Schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Aetherlösung, an den Wandungen des Gefässes, kleine Krystalle in grosser Menge ab, die bei längerem Stehen zu farblosen, derben, tafelförmigen Gebilden heranwachsen. Sie wurden als *α-Tetrahydrodicumarsäure* erkannt, deren Beschreibung weiter unten folgt. Man lässt die Aetherlösung zweckmässig ungefähr 14 Tage stehen, damit die Abscheidung der Säure eine möglichst vollkommene ist, trocknet dann mit Chlorcalcium und treibt den Aether hierauf in einem Destillirkolben ab. Der rothbraune, syrupartige Rückstand, der zum grössten Teil aus Melilotsäure besteht, wird nun zuerst der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 15 mm Druck fängt man das Destillat bis ca. 200° auf. Ueber 200° destilliren nurmehr dunkelgefärbte, harzige Producte. Das gesammte Destillat wird bei gewöhnlichem Druck nochmals destillirt, es geht dann zumeist zwischen 265—275° über, und hieraus kann man nun durch fractionirte Destillation einen constant bei — 269° siedenden Teil erhalten, der das Anhydrid der Melilotsäure vorstellt, das beim Erhitzen aus der Säure entstanden ist.

Die Ausbeute an reinem Anhydrid beträgt ca. 40 g.

2. *α- und β-Tetrahydrodicumarsäure und α- und β-Tetrahydrodicumarin.*

$C_6H_4(OH)$—CH_2—CH(COOH)—CH(COOH)—CH_2—$C_6H_4(OH)$ und

C_6H_4(O—CO)CH_2—CH—CH—CH_2(CO—O)C_6H_4

a. *α-Derivate.*

α-Tetrahydrodicumarsäure. Die Abscheidung der Säure aus dem Reductionsgemisch ist bereits etwas weiter oben beschrieben. Man erhält direct ein fast reines Product, in wechselnder Ausbeute, durchschnittlich 12 g. Aus Aceton krystallisirt die Säure in prachtvollen Tafeln, die Krystallaceton enthalten und darum an der Luft verwittern. Sie schmelzen zwischen 280 und 282°.

0,1506 g Subst. gaben 0,3618 CO_2 und 0,0724 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$	Gefunden
C	65,43	65,33
H	5,49	5,37

Die *α*-Tetrahydrodicumarsäure löst sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Aceton schwerer, in Benzol, Benzin, Chloroform und in Aether sehr schwer. Sie wird schon von wässriger Soda aufgenommen. Bereits bei 100° erleidet sie, wenn auch nur sehr langsam, Umwandlung in ihr Anhydrid. Rasch, aber wenig glatt, verläuft diese Reaction, wenn man auf 280° erhitzt.

α-Tetrahydrodicumarin. Die *α-Tetrahydrodicumarsäure* lässt sich, wie eben erwähnt wurde, durch Erhitzen für sich in ihr Anhydrid überführen. Viel bequemer und schneller gelingt diese Umwandlung in hochsiedenden Lösungsmitteln, also z. B. durch Kochen einer Eisessiglösung der Säure; Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure beschleunigt und vervollständigt die Anhydridbildung. Schon nach kurzem Erwärmen trübt sich die Lösung und alsbald scheiden sich feine Nädelchen aus, die man absaugt und nochmals aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält das *α-Tetrahydrodicumarin* so in glänzenden Nadeln, die bei 284° schmelzen, sich aber bereits bei 220° schwach gelb und später braun färben, anscheinend infolge einer langsam stattfindenden Zersetzung.

0,2619 g Subst. gaben 0,7032 CO_2 und 0,1150 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$	Gefunden
C	73,44	73,23
H	4,80	4,91

Das Anhydrid ist in Aether, Benzol, Alkohol und in Benzin schwer löslich, in Eisessig und Chloroform etwas leichter, in Aceton sehr leicht. Beim Kochen mit starken Alkalien löst es sich auf, aus der Lösung wird durch Säuren die α-Tetrahydrodicumarsäure ausgefällt.

b. *β-Derivate.*

Das *β-Tetrahydrodicumarin* findet sich in dem bei der Vacuumdestillation der rohen Melilotsäure verbleibenden Rückstand (siehe oben). Sie hat sich unter den Versuchsbedingungen aus der, unzweifelhaft zuerst entstandenen, *β-Tetrahydrodicumarsäure* gebildet.

Die nach dem Erkalten fest und krystallinisch werdende Masse nimmt man in siedendem Eisessig auf, in dem sie sich schwer, aber vollkommen löst. Beim Abkühlen scheidet sich ein dicker Krystallbrei des Anhydrids aus, das man durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigt.[10]) Glänzende, feine Nadeln, die bei 256°, unter Braunfärbung, schmelzen, leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Benzol, Benzin und in Aether.

0,2199 g Subst. gaben 0,5888 CO_2 und 0,0975 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$	Gefunden
C	73,44	73,34
H	4,80	4,84

[10]) Die Eisessigmutterlaugen hinterlassen beim Abdestilliren des Lösungsmittels nicht unerhebliche Mengen eines braunroth gefärbten Harzes, das viel Aehnlichkeit mit den Zersetzungsproducten zeigt, die beim Erhitzen des o-Vinylphenols, bzw. seinem Polymeren, auftreten.

Durch Kochen mit starkem wässrigen Alkali kann man das Lakton in die zugehörige β-Tetrahydrodicumarsäure umwandeln.

β-Tetrahydrodicumarsäure. Das vorher beschriebene Anhydrid wird längere Zeit mit starker Kalilauge gekocht, dann die Lösung unter Kühlung schwach sauer und nunmehr wieder sodaalkalisch gemacht. Man filtrirt von sodaunlöslichen Theilen ab, säuert wiederum an und äthert mehrmals aus. Die *β-Tetrahydrodicumarsäure* scheidet sich beim Stehen der Aetherlösung, ähnlich der α-Säure, in derben Krystallen aus, die zur Analyse noch einmal aus Aceton umkrystallisirt wurden. Man erhält so, wie bei der isomeren Säure, Krystallaceton enthaltende derbe Prismen, die bereits an der Luft, unter Verwitterungserscheinungen, das Aceton wieder abgeben. Die Verbindung schmilzt bei 158° und bildet dabei, unter Wasseraustritt, das *β-Tetrahydrodicumarin* vom Schmelzp. 256° zurück.

0,1409 g Subst. gaben 0,3397 CO_2 und 0,0788 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$	Gefunden
C	65,43	65,75
H	5,49	5,86

Die β-Tetrahydrodicumarsäure zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie ihr Isomeres.

II. Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf 4,7-Dimethylcumarin.

Die Reaction führt zum *Oxythymol*[11]), das, je nach den Bedingungen, in grösserer oder geringerer Menge in das *1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrol* umgewandelt wird. Dieses wird langsam zu *Thymol* reducirt. (Vergl. die Einleitung.)

[11]) Vergl. Anm 4.

1. *Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol.* (Oxythymol.)

$$\text{Ring: } H_3C \text{ (4)},\ OH \text{ (2)},\ -C(OH)(CH_3)-CH_3 \text{ (1)}$$

20 g *4,7-Dimethylcumarin* werden in 60 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst und, nach dem Zusatz von 340 ccm Wasser und 40 g Zinkstaub, die Flüssigkeit ca. 17 Stunden im Sieden gehalten. Dann filtrirt oder saugt man ab, wäscht den Zinkstaub mit heissem Wasser aus und setzt zur alkalischen Lösung unter Eiskühlung Salzsäure bis eben saure Reaction eintritt. Man äthert nun mehrmals mit kleinen Mengen Aether aus und entzieht der Aetherlösung nicht veränderte Dimethylcumarsäure durch Ausschütteln mit Soda. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das meist rasch zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Aufstreichen auf Thon befreit man von anhaftendem Dimethyloxystyrol und krystallisirt dann aus Benzin um. Das *Oxythymol* krystallisirt in kleinen, glänzenden Spiessen, die oft zu Rosetten vereinigt sind, es schmilzt bei 64°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es, abgesehen von Benzin und Petroläther, sehr leicht löslich. Ausbeute: 6 g reines Oxythymol.

0,1838 g gaben 0,4849 CO_2 und 0,1430 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C	72,24	72,15
H	8,49	8,73

Oxythymol ist alkalilöslich und sodaunlöslich. Beim Erhitzen für sich spaltet es Wasser ab und es entsteht das *1¹,4-Dimethyl-o-oxystyrol.* Dieselbe Umwandlung erleidet es auch schon beim Kochen mit Wasser und rasch bei der Behandlung mit Säuren; in diesem Fall bildet sich das dimolekulare Styrolderivat (siehe weiter unten). Leitet man in eine Aetherlösung des Oxythymols trocknes

Salzsäuregas, lässt einige Zeit stehen und bläst dann den Aether durch einen trocknen Luftstrom ab, so hinterbleiben die prächtigen, grossen, ätherhaltigen Krystalle des polymeren Dimethyl-o-oxystyrols. Durch siedende Jodwasserstoffsäure wird der Alkohol in eine Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ umgewandelt[12]), der die folgende Formel zugeschrieben wird:

$$H_3C-C_6H_3\left<\begin{matrix}C(CH_3)_2-O-(CH_3)_2C \\ O\end{matrix}\right>C_6H_3-CH_3$$

2 g Oxythymol kocht man $2^1/_2$ Stunde mit 15 ccm conc. Jodwasserstoffsäure (1,7) am Rückflusskühler. Das in der Wärme ölige Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu Krystallen, die man mit wenig Alkohol anreibt und dann auf Thon bringt. Zur Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um und erhält so farblose, derbe Prismen, die bei 132° schmelzen.

0,1885 g Subst. gaben 0,5466 CO_2 und 0,1830 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2$	Gefunden
C	81,08	81,24
H	8,17	8,11

Die alkaliunlösliche Verbindung erweist sich identisch mit dem von Gaebel[13]) aus m-Kresol und Aceton dargestellten Condensationsproduct $C_{20}H_{24}O_2$.

2. *1^1,4-Dimethyl-2-oxystyrol.*

$$H_3C-C_6H_3(OH)-C(CH_3)=CH_2$$

[12]) Vergl. den allgemeinen Theil.
[13]) loc. cit.

Um bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf das *4,7-Dimethylcumarin* hauptsächlich die Styrolverbindung zu erhalten, wählt man die Mengenverhältnisse wie vorher, kocht aber 40 Stunden. Auch hat es sich als vortheilhaft, erwiesen grössere Mengen des Cumarins (100 g) zu verarbeiten und nach ca. 20-stündiger Reactionsdauer nochmals Zinkstaub und Alkali hinzuzufügen.

Die Verarbeitung des Reactionsgemisches ist sehr einfach, wenn man direct auf das dimolekulare Styrolderivat hinarbeitet. Man fügt zu der vom Zinkstaub abfiltrirten heissen Lösung, nachdem man den Alkohol grossentheils vertrieben hat, Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, kocht einige Zeit, wodurch das noch vorhandene Oxythymol und das einfache Dimethyloxystyrol in die polymere Verbindung umgewandelt werden, und schickt dann einen Dampfstrom durch die Lösung. Das dimolekulare *1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrol* ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und hinterbleibt als ein meist etwas braun gefärbtes Oel, das beim Erkalten zuerst zäh, harzig und zuletzt glasig fest wird. Man reinigt es, indem man aus wenig Aether umkrystallisirt. Die prächtigen, derben, farblosen Krystalle, die sich ausscheiden, enthalten ein Molekül Krystalläther, den sie beim Liegen an der Luft langsam, im Schwefelsäureexsiccator rasch, verlieren. Das zurückbleibende weisse Pulver ist die reine polymere Verbindung, die zwischen 72 und 74° schmilzt. Die Ausbeuten sind wechselnd, aber gut.

0,1436 g Subst. gaben 0,4256 CO_2 und 0,1656 H_2O.

	Berechnet für $(C_{10}H_{12}O)_2$	Gefunden
C	81,08	80,83
H	8,16	8,23

Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt Entpolymerisation ein, es entsteht das bei 217° siedende *1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrol.* Dass wir diese Verbindungen bereits auf andere, einfachere Weise gewonnen haben,

wurde bereits im allgemeinen Theil bemerkt. Ihre genaue Beschreibung findet sich an dem dort citirten Ort.

Das bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangene Oel wird ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abtreiben des Aethers fractionirt destillirt. Es bestand zur Hauptsache aus *m-Kresol* und vor allem *Thymol.* Das m-Kresol dürfte durch eine Reductionsspaltung aus dem Thymol entstanden sein.

Die Bildung des *Thymols* erfolgt durch Reduction des Dimethyloxystyrols, seine Menge vermehrt sich darum mit der Dauer der Reaction. Doch verläuft diese nur sehr langsam. So erhielten wir aus 100 g Dimethylcumarin, nach 80-stündigem Kochen des nach obiger Vorschrift bereiteten Reactionsgemisches und wiederholtem Zusatz von Alkali und Zinkstaub, nur 20 g reines Thymol. Die Reinigung durch Destillation ist indes mit Verlusten verknüpft, so dass die wahre Menge des gebildeten Thymols eine erheblich grössere sein dürfte.

Verbindung $(C_{10}H_{12}O)x$. Bei der Darstellung des Oxythymols und des Dimethyloxystyrols findet man nach dem Abfiltriren der alkalischen Lösung im Zinkstaub dicke, weisse Brocken einer aus Alkohol in feinen Täfelchen krystallisirenden Verbindung, die bei 186° schmilzt. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die auf obige Formel hinweisen

(Ber. C 80,49, H 8,78. Gef. C 80,69; 80,64. H 8,77; 8,76)

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Aether gaben sehr schwankende Werthe, die aber auf x=2 hindeuten. Bei fortdauerndem Kochen mit Alkali und Zinkstaub geht die Verbindung wieder in Lösung, wenigstens fanden wir sie bei den Versuchen zur Darstellung des Thymols nicht mehr vor. Sie soll noch näher untersucht werden.

III. Einwirkung von Natriumamalgam auf 4,7-Dimethylcumarin.

1[1],4-Dimethyl-o-hydrocumarsäure und *4,7-Dimethyl-hydrocumarin.*

$$\text{H}_3\text{C}\text{-}C_6H_3(\text{OH})\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—COOH} \quad \text{und} \quad \text{H}_3\text{C}\text{-}C_6H_3<\overset{\text{CH(CH}_3)\text{—CH}_2}{\underset{\text{O}\text{—————CO}}{}}$$

Zu einer siedenden Lösung von 3 g 1[1],4-Dimethyl-o-cumarsäure in 100 ccm Wasser giebt man einen sehr grossen Ueberschuss von Natriumamalgam (100 g 8⁰/₀iges) und kocht bis das Amalgam verbraucht ist. Dann wird unter guter Kühlung schwach angesäuert und das Reactionsproduct ausgeäthert. Der ätherischen Lösung entzieht man die Dimethylhydrocumarsäure durch verdünnte Natronlauge oder besser durch wässrige Soda. Nach dem Ansäuern wird wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Säure als feste Krystallmasse (1,1 g). Durch Umkrystallisiren aus Benzin erhält man hakenförmige Nadeln, die bei 98° schmelzen und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, abgesehen von Benzin und Petroläther, sehr leicht lösen.

0,1616 g Subst. gaben 0,4029 CO_2 und 0,1068 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden
C	68,00	68,00
H	7,27	7,39

Beim Erhitzen der Säure entsteht, unter Wasserabspaltung, das *4,7-Dimethylhydrocumarin* in Gestalt eines Oels[14]), das sich in kaltem Alkali nicht oder doch nur

[14]) Die von Peters und Simonis (Ber. d. d. chem Ges. 41, 833) beschriebene Verbindung vom Schmelzp. 278° ist keinenfalls das 4-Methylhydrocumarin, sondern höchstwahrscheinlich das Dimethyl-tetrahydrodicumarin.

langsam löst, beim Erwärmen damit aber wieder zur *Dimethylhydrocumarsäure* aufgespalten wird.

Die Umwandlung der Säure in das Anhydrid erfolgt übrigens ausserordentlich leicht, schon beim Umkrystallisiren aus Benzin tritt sie theilweise ein. Auch im festen Zustand findet sie statt; die Substanz verwandelt sich dabei langsam in ein Oel. Wahrscheinlich bilden sich Gleichgewichte aus.

Wenn man bei der Reduction der Dimethylcumarsäure mit Natriumamalgam das Reactionsgemisch durch Zusatz von Essigsäure immer schwach sauer hält, bildet sich noch nebenher eine gegen 250° schmelzende alkaliunlösliche Verbindung in geringer Menge. Nach den in anderen Fällen gemachten Beobachtungen handelt es sich um ein *Tetramethyltetrahydrodicumarin.*

IV. Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf das 4,6-Dimethylcumarin.

Die Reaction verläuft hier ganz ähnlich wie bei dem *4,7-Dimethylcumarin*, wir erhielten das *Dimethyl-[2-oxy-5-methyl-phenyl]-carbinol*, das dem Oxythymol entspricht und das *1*[1]*,5-Dimethyl-o-oxystyrol.* Nebenher entsteht *4,6-Tetramethyl-tetrahydrodicumarin.*

Dimethyl-[2-oxy-5-methyl-phenyl]-carbinol.

CH_3

H_3C $C(OH)—CH_3$

OH

Zur Darstellung dieses Alkohols wurde wie bei der oben beschriebenen isomeren Verbindung verfahren, doch musste das 3-fache der dort angegebenen Menge Alkali verwandt werden und das Reactionsgemisch blieb die doppelte Zeit im Kochen.

Das Carbinol krystallisirt aus Benzin in glänzenden, zu Rosetten vereinigten Stäbchen, die bei 82° schmelzen. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie sein Isomeres.

0,1828 g Subst. gaben 0,3512 CO_2 und 0,1027 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C	72,24	72,29
H	8,49	8,65

Im Verhalten gleicht das *Dimethyl-[2-oxy-5-methyl-phenyl]-carbinol* vollkommen dem Oxythymol. Wie dieses ist es vor allem ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es unter Wasserabspaltung in ein Vinylderivat, das *1¹,5-Dimethyl-2-oxy-styrol* übergeht.

1¹,5-Dimethyl-2-oxy-styrol.

CH_3
H_3C — $C{=}CH_2$
OH

Man verfährt am practischsten wieder in der bei der isomeren Verbindung angegebenen Weise, indem man auf das polymere Dimethyl-oxy-styrol hinarbeitet, das man hierauf durch mehrmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck entpolymerisirt.

Der Siedepunkt des einfachen Vinylderivats liegt bei 217°; es ist durch eine gut krystallisirende Benzoylverbindung characterisirt, die bei 49° schmilzt.

Auch das *1¹,5-Dimethyl-2-oxy-styrol* und sein dimolekulares Polymere sind bereits auf anderem Wege von uns gewonnen worden. Wir haben sie an der bei dem Isomeren citirten Stelle eingehend beschrieben und können uns darum hier ein näheres Eingehen auf die Verbindungen ersparen.

α- und β-Tetrahydro-di-[4,6-dimethylcumarin].

Die beiden isomeren Verbindungen entstehen bei der vorher beschriebenen Darstellung des Styrolderivats nebenher. Man gewinnt die hochschmelzende α-Verbindung, wenn man vom *4,6-Dimethylcumarin* ausgeht und die tiefer schmelzende β-Verbindung, wenn die *1[1]5-Dimethylcumarsäure* zum Ausgang gewählt wird. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, vielleicht gestattet sie einen tieferen Einblick in die hier waltenden Isomerieverhältnisse. Wir werden uns hiermit noch eingehender beschäftigen.

α-Verbindung.

Sie findet sich im Zinkstaub in Form kleiner Brocken, die man ausliest und zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt. Derbe Nädelchen, die bei 284° schmelzen.

0,1846 g Subst: gaben 0,5068 CO_2 und 0,1056 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4$	Gefunden
C	75,39	74,88
H	6,33	6,40

Die Verbindung löst sich auch in starken wässrigen Alkalien nur sehr schwer, was nicht weiter Wunder nimmt, wenn man bedenkt, dass es sich um ein 3,4-disubstituirtes Hydrocumarin handelt (vergl. die vorige Abhandlung).

β-Verbindung.

Man findet diese Form dem polymeren *1[1],5-Dimethyl-2-oxy-styrol* beigemengt, das nach der Destillation des Reactionsgemisches mit Wasserdampf hinterbleibt. Nimmt

man das Gemenge in Aether auf und läßt es längere Zeit stehen, so scheidet sich das β-Derivat in derben, farblosen Kryställchen aus, die, nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, bei 254° schmelzen. Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

0,0652 g Subst. gaben 0,1804 CO_2 und 0,0430 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4$	Gefunden
C	75,39	75,46
H	6,33	7,38

Durch Alkali wird auch die β-Verbindung nur sehr schwer gespalten.

III. Cumaron- und Hydrocumaronderivate aus 4,7-Dimethylcumarin;
von denselben.

Die im folgenden beschriebenen Versuche hatten hauptsächlich die Gewinnung des *2,5-Dimethylhydrocumarons* (III) zum Ziel, das wir zu Vergleichszwecken benöthigten[1]). v. Baeyer und Seuffert[2]) haben dieses Dimethylhydrocumaron bereits durch Reduction des *Tetrabrom-3,6-dimethylcumarons* erhalten, aber nur in sehr schlechter Ausbeute und auch nicht ganz rein. Wir gingen bei der Darstellung des Hydrocumaronhomologen von der *2,5-Dimethylcumarilsäure* (I) aus, die nach der bekannten Fittig'schen Methode aus 4,7-Dimethylcumarin bereitet wurde. Bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt sie die *2,5-Dimethylhydrocumarilsäure* (II), die bei der Destillation mit Natronkalk glatt das gewünschte *2,5-Dimethylhydrocumaron* liefert.

I. (CH_3, C, CCOOH, CH_3, O)

II. (CH_3, CH, CHCOOH, CH_3, O)

III. (CH_3, CH, CH_2, CH_3, O)

---

1) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 51 (1901).

2,5-Dimethylcumaron-1-carbonsäure.

(2,5-Dimethylcumarilsäure)

CH_3
C
C.COOH
CH_3
O

10 g 4,7-Dimethylcumarin werden in Chloroform gelöst und mit 10 g Brom versetzt. Nach kurzer Zeit tritt unter Wärmeentwicklung Reaction ein. Man lässt über Nacht stehen, dunstet das Lösungsmittel ab und erwärmt dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, um die Bromwasserstoffabspaltung zu Ende zu führen. Das Reactionsproduct besteht aus dem *3-Brom-4,7-dimethylcumarin*

CH_3
CH
CBr
H_3C
CO
O

das durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, weissen seideglänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 138° schmelzen.

0,2814 g Subst. gaben 0,1712 g Ag Br.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2Br$	Gefunden
Br	31,60	31,48

Die Bromverbindung trägt man in heisses alkoholisches Kali (Ueberschuss an Alkali) ein und erhitzt eine halbe Stunde zum Kochen, verdünnt dann mit Wasser, treibt den Alkohol ab und säuert an. Das ausfallende Product, die *2,5-Dimethylcumarilsäure,* krystallisirt man zur Reinigung aus Alkohol um und erhält so kleine,

derbe Kryställchen oder schiefwinklige Tafeln, die bei ca. 212° unter geringen Zersetzungserscheinungen schmelzen. In Alkohol, Eisessig und Chloroform heiss ziemlich leicht löslich, in Benzol schwerer, in Benzin schwer löslich. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

0,1897 g gaben 0,4822 CO_2 und 0,0981 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C	69,44	69,32
H	5,30	5,49

Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk entsteht das *2,5-Dimethylcumaron*.

Der *Aethylester* der 2,5-Dimethylcumarilsäure, durch Sättigen einer Lösung der Säure in abs. Alkohol mit Salzsäuregas erhalten, krystallisirt aus Petroläther in feinen Nädelchen und schmilzt bei 38°.

2,5-Dimethylcumaron.

CH_3
C
CH
H_3C
O

Das *2,5-Dimethylcumaron* ist bereits von R. Stoermer[3]), aber auf einem anderen als dem hier beschriebenen Wege, dargestellt worden.

1 Theil *2,5-Dimethylcumarilsäure* wird mit 3 Theilen Natronkalk gut gemischt und dann der trocknen Destillation unterworfen. Das übergehende Oel nimmt man in Aether auf, schüttelt mit etwas wässrigem Alkali aus, trocknet, treibt den Aether wieder ab und destillirt.

[3]) Diese Annalen 312, 240.

Das *2,5-Dimethylcumaron* geht bei 218° (Stoermer 220°) über.

0,1319 g Subst. gaben 0,3978 CO_2 und 0,0826 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	82,15	82,15
H	6,90	7,00

Wie bereits Stoermer angiebt, erhält man beim Erwärmen des Dimethylcumarons mit conc. Schwefelsäure eine intensiv violette Lösung, die durch etwas Wasser tiefblau wird, mit viel Wasser farblos. Das in alkoholischer Lösung bereitete Pikrat schmilzt bei 79° (Stoermer 76°).

2,5-Dimethylhydrocumaron-1-carbonsäure.

(2,5-Dimethylhydrocumarilsäure.)

CH_3
CH
CHCOOH
H_3C
O

5 g *3,6 Dimethylcumarilsäure* werden mit $^1/_2$ l Wasser gekocht und ganz allmählich 75 g 8 %iges Natriumamalgam eingetragen. Nachdem alles Amalgam aufgebraucht ist säuert man an und äthert das Reductionsproduct aus. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die *Dimethylhydrocumarilsäure* als Oel, das beim Stehen langsam fest wird. Man reinigt die Säure über das Calciumsalz und krystallisirt sie aus Benzin um. Derbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 95°, sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther.

0,1618 g gaben 0,4071 CO_2 und 0,0975 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68,72	68,83
H	6,29	6,76

Bei der trocknen Destillation mit Natronkalk giebt die Säure das *2,5-Dimethylhydrocumaron.*

2,5-Dimethylhydrocumaron.

2,5-Dimethylhydrocumarilsäure wird mit der $1\,^1/_2$-fachen Menge Natronkalk fein verrieben und das Gemisch dann destillirt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Destillation im Vakuum vorzunehmen. Das durch mitgerissene feste Theilchen verunreinigte Destillat wird in Aether aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Vertreiben des Aethers verbleibende Rückstand destillirt. Das Dimethylhydrocumaron geht bei 222° in die Vorlage über. Ausb. 90% d. Th.

0,1592 g Subst. gaben 0,4552 CO_2 und 0,1194 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	81,08	81,19
H	8,16	8,78

In conc. Schwefelsäure löst sich das Hydrocumaronderivat mit gelbrother Farbe.

Mittheilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie von Professor E. Beckmann in Leipzig.

IV. Ueber die N-Alkylketoxime;

von *Johannes Scheiber*.

(Eingelaufen am 2. Mai 1908.)

Die früheren Mittheilungen über den gleichen Gegenstand[1]) haben die Schwierigkeiten erkennen lassen, welche sich der Gewinnung von N-Alkylketoximen auf den für die Darstellung von N-Alkylaldoximen so leicht gangbaren Wegen entgegenstellen. Denn selbst die eleganteste und ihrer guten Ausbeuten und allgemeinen Anwendbarkeit wegen am meisten geübte Methode zur Erzeugung von N-Alkylaldoximen — nämlich die der directen Condensation von Aldehyden mit β-substituirten Hydroxylaminen — war hiervon nicht ausgeschlossen. Lediglich Aceton, Acetessigester und Diacetyl erwiesen sich als genügend reactionsfähig, um mit β-Hydroxylaminderivaten greifbare Verbindungen zu geben; Anwendung aller anderen Ketone führte zu negativen Resultaten, wenigstens insoweit, als die Isolirbarkeit irgend welcher Reactionsproducte als Kriterium für den Eintritt einer Reaction angesehen zu werden pflegt.

---

[1]) Diese Annalen 355, 235 (1907); 357, 25, 39 (1907).

Nun erfolgt bekanntlich die Reaction zwischen einem Aldehyd und einem β-substituirten Hydroxylamin in zwei Phasen. Es kommt zunächst zur Entstehung eines Additionsproductes — N-Alkylaldoximhydrates — aus welchem erst in Folge Abspaltung der Elemente eines Moleküls Wasser der eigentliche N-Aether resultirt:

$$RCHO + R'NH(OH) \longrightarrow RCH(OH)N(OH)R' \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{RCH—NR'} + H_2O.$$

Bei Ersatz des Aldehyds durch eins der drei genannten Ketone ist, wie früher gezeigt werden konnte, die Entstehung eines analogen Additionsproductes — N-Alkylketoximhydrats — gleichfalls theils wahrscheinlich gemacht (Aceton, Acetessigester), theils sicher nachgewiesen (Diacetyl). Ueber die Stabilität dieser Verbindungen hatte sich dabei wenig günstiges ergeben. Denn abgesehen davon, dass ihre Anhydrisirung zum N-Alkylketoxim durchaus misslang, hatten sich beim Aceton und Acetessigester je zwei in statu nascendi befindliche Moleküle sofort mit einander condensirt, und nur beim Diacetyl war es gelungen, die primären Additionsproducte selbst in einigen Fällen zu isoliren. Die Zersetzlichkeit dieser Stoffe war trotzdem ziemlich beträchtlich; immerhin gelang es, bei drei von den erhaltenen fünf, die auf Grund der analytischen Daten erwartete Molekulargrösse in Aceton bzw. Benzollösung ebullioscopisch bzw. kryoscopisch zu controlliren. Das hierbei festgestellte normale Verhalten dieser Additionsverbindungen erwies sich nun insofern als nicht ganz unwichtig für das Studium der Reaction zwischen Ketonen und β-substituirten Hydroxylaminen, als hierdurch ein Hinweis auf die eventuell mögliche experimentelle Lösung des Problems gegeben war. Denn wenn die Isolirung derartiger Verbindungen bei anderen Ketonen auch nicht gelungen war und nach den beim Diacetyl (trotz der hier besonders günstigen Verhältnisse) gemachten Erfahrungen auch

wenig aussichtsvoll erschien, so lag doch immerhin die Vermuthung nahe, dass sich die gesuchten Stoffe in den Reactionsmischungen wohl gebildet hatten und lediglich in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit der directen Gewinnung immer entgangen waren. Ihre blosse Entstehung zu constatiren erschien auf Grund des Verhaltens der Diacetylderivate bei der Molekulargewichtsbestimmung nunmehr ziemlich einfach. Man brauchte ja nur abgewogene Mengen Keton und β-substituirtes Hydroxylamin in einer bekannten Menge eines leicht gefrierenden Lösungsmittels aufzulösen und den Gefrierpunkt der so erhaltenen Lösung von Zeit zu Zeit zu controlliren. In dem Maasse wie in Folge der Reaction

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>CO + R'NH(OH) = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C(OH).N(OH)R'$$

eine Abnahme der in der Lösung befindlichen Molekülzahl statthatte, musste dann die Differenz der Gefrierpunkte von Lösung und reinem Lösungsmittel abnehmen, bis entweder ein vollständiger Umsatz im Sinn der Gleichung von links nach rechts oder Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgt war. Aenderte sich die Gefrierpunktsdifferenz gar nicht oder nur innerhalb geringer Grenzen, so war wahrscheinlich, dass entweder sofort vollständige Reaction eingetreten war, oder dass keine oder nur minimale Einwirkung stattfand. Ein Vergleich der beobachteten Depression mit der aus den Einzeldepressionen der Reactionscomponenten berechneten musste sofortigen Aufschluss über das Vorliegen des einen oder des anderen Falles geben.

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, weil es ausser dem Vortheil des leichten Erstarrens die günstigsten Versuchsbedingungen dadurch gewährte, dass die Aussentemperatur (Kühlbad) 0° betragen konnte, was bei der grossen Zahl der anzustellenden Versuche ein nicht zu

unterschätzender Vortheil war. Ausserdem war die Molekulargrösse von zweien jener Diacetylderivate bereits in ihm mit günstigem Erfolg bestimmt worden, woraus sich der Schluss ziehen liess, andere Anlagerungsproducte der gesuchten Art möchten für den normalen Constantenwerth des Benzols (C = 50) gleichfalls normale Werthe ergeben.

Als β-substituirtes Hydroxylamin wurde das β-Benzylhydroxylamin verwendet, weil es allein von allen daraufhin geprüften Verbindungen dieser Körperklasse in kaltem Benzol genügend löslich ist.

Die Ausführung einer Bestimmung geschah in folgender Weise: Eine abgewogene oder abgemessene Menge reinsten, über Natrium getrockneten und destillirten Benzols wurde im Beckmann'schen Gefrierapparat (mit electromagnetischer Rührung) zum Erstarren gebracht und die Erstarrungstemperatur an einem in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometer abgelesen. Alsdann wurden abgewogene Mengen Benzylhydroxylamin und Keton aufgelöst und die Zeit vermerkt. Hierauf erfolgten zunächst möglichst sofort und sodann in kürzeren oder längeren Pausen Bestimmungen des Gefrierpunktes der Lösung. Die Zeiten dieser Ablesungen wurden notirt und vom Moment des Zusammenbringens der Componenten an gerechnet. Alle gefundenen Daten wurden in eine kleine Tabelle eingetragen.

Bevor zur Ausführung der Versuche selbst geschritten werden konnte, waren einige Vorarbeiten zu erledigen. Vorerst musste das kryoscopische Verhalten von Benzylhydroxylamin allein geprüft werden. Hierbei zeigte sich, dass dieses je nach der Concentration für Werthe der Constanten zwischen 27 und 35 das berechnete Molekulargewicht ergab. Diese auf molekulare Aggregation zurückzuführende Anomalie war aber unwesentlich für die in Aussicht genommenen Versuche,

indem bei eventuell erfolgender Reaction mit dem Keton ja Producte entstanden, von welchen ein normales kryoscopisches Verhalten erwartet werden konnte. Weniger angenehm war schon der Umstand, dass Benzylhydroxylamin verschiedener Darstellung bisweilen keine genau übereinstimmenden Depressionswerthe ergab, obwohl die Präparate im Aussehen und Schmelzpunkt einander völlig glichen. Es wurde deshalb vorgezogen, die durch das Benzylhydroxylamin allein bewirkte Depression jedesmal für sich zu bestimmen.

Ferner musste festgestellt werden, ob bei der längeren Reactionsdauer nicht eine Aenderung der durch Benzylhydroxylamin bewirkten Gefrierpunktserniedrigung in Folge mehr oder minder geringer Zersetzungserscheinungen eintrat. Wie aber zahlreiche Versuche lehrten, änderte sich die Depression innerhalb 3—4 Tagen nicht.

Sodann war noch das Verhalten der zur Verwendung gelangenden Ketone zu prüfen, damit die der jeweilig angewendeten Concentration entsprechenden Constantenwerthe bei der Berechnung der Gesamtdepressionen benutzt werden konnten. Für alle untersuchten Ketone, und zwar speciell Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylbenzylketon, Diäthylketon, Acetophenon, m-Nitroacetophenon. Methyläthyldiketon und Benzil lagen die Werthe für C zwischen 49 und 51, meist bei 50.

Was nunmehr die Ergebnisse der bei den Lösungen der verschiedenen Systeme

Keton + Benzylhydroxylamin

angestellten Messungen angeht, so orientirt hierüber die Tabelle I.

Tabelle I.

Messungen über die Einwirkung von Benzylhydroxylamin auf Ketone.

Keton	Δ_{Keton}	Benzyl-hydr-oxyl.	$\Delta_{Benzylhydr.}$	Benzol	$\Delta_{ber.}$	$\Delta_{beob.}$	Differenz	Versuchsdauer
Aceton: 0,1736 g	1,126°	0,1510 g	0,330°	13,18 g	1,456°	1,392° 1,149° 1,157°	−0,064° −0,307° −0,299°	2 h. 10' 17 h. 45' 42 h. 55'
Methyläthylketon: 0,2704 g	1,396°	0,1150 g	0,251°	13,18 g	1,647°	1,615° 1,502° 1,508°	−0,032° −0,145° −0,139°	2 h. 40' 18 h. 30' 43 h. 10'
Methylpropylketon: 0,1690 g	0,754°	0,0974 g	0,213°	13,18 g	0,967°	0,971° 0,925° 0,910°	+0,004° −0,042° −0,057°	2 h. 40' 18 h. 55' 43 h. 20'
Methylisopropylketon: 0,2920 g	1,270°	0,0865 g	0,202°	13,18 g	1,472°	1,457° 1,464? 1,383°	−0,015° −0,008° −0,089°	0 h. 35' 17 h. 40' 65 h. 0'
Methylbutylketon: 0,1060 g	0,418°	0,1290 g	0,268°	13,18 g	0,686°	0,667° 0,659° 0,615°	−0,019° −0,027° −0,071°	0 h. 35' 17 h. 15' 64 h. 45'
Methylbenzylketon: 0,1736 g	0,492°	0,0586 g	0,130°	13,18 g	0,622°	0,619° 0,559° 0,505°	−0,003° −0,063° −0,117°	0 h. 28' 19 h. 2' 66 h. 22'
Diäthylketon: 0,1010 g	0,446°	0,0644 g	0,140°	13,18 g	0,586°	0,598° 0,605° 0,608°	+0,012° +0,019° +0,022°	0 h. 35' 23 h. 0' 46 h. 20'
Acetophenon: 0,1900 g	0,330°	0,1960 g	0,346°	20,37 g	0,645°	0,639° 0,642° 0,643°	−0,006° −0,003° −0,002°	0 h. 10' 18 h. 30 68 h. 9'
m-Nitroacetophenon: 0,4280 g	0,979°	0,0730 g	0,161°	13,18 g	1,140°	1,113° 1,112° 1,131°	−0,027° −0,018° −0,009°	0 h. 10' 15 h. 5' 39 h. 25'
Methyläthyldiketon: 0,2400 g	0,792°	0,1770 g	0,346°	15,35 g	1,038°	0,799° 0,795°	−0,239° −0,243°	0 h. 10' 6 h. 8'
Benzil: 0,4400 g	0,612°	0,1640 g	0,210°	17,29 g	0,822°	0,845° 0,843° 0,832°	+0,023° +0,021° +0,010°	2 h. 2' 18 h. 27' 19 h. 42'

Aus den eben mitgetheilten Ergebnissen folgt in den meisten Fällen mit Sicherheit die Thatsache einer Reaction zwischen Keton und Benzylhydroxylamin, in deren Verlauf sich die ursprünglich vorhandene Molekülzahl verringert. Da die Lösungen sämtlich klar bleiben und Condensationsvorgänge mit gleichzeitig erfolgender Wasserabspaltung somit ausgeschlossen sind, so bleibt als einzig mögliche Erklärung für die beobachteten Aenderungen die, dass sich die gesuchten Zwischenformen, d. h. Additionsproducte zwischen Ketonen und Benzylhydroxylamin, gebildet haben.

Die Zahlen der Tabelle lassen sodann auch schon einiges über die Reactionsgeschwindigkeit der einzelnen Ketone erkennen. So zeigt sich ohne weiteres Folgendes:

1. Die Reactionsfähigkeit des Acetons findet in seinen Homologen eine schnell zunehmende Schwächung.

2. Methylbenzylketon zeigt die grösste Neigung zur Vereinigung mit Benzylhydroxylamin.

3. Ersatz von Methyl durch Aethyl (Diäthylketon) oder durch Phenyl bzw. m-Nitrophenyl hebt hingegen die Additionsfähigkeit des Ketons auf.

4. Methyläthyldiketon reagirt momentan, Benzil gar nicht.

Direct vergleichbare Resultate liessen sich natürlich nur durch Untersuchung isotonischer Lösungen erhalten, weshalb diesbezügliche Versuche ausgeführt worden sind, über die in der folgenden Mittheilung berichtet wird.

Die mit Hilfe der kryoscopischen Methode erzielten günstigen Ergebnisse legten es nahe, die Wirkung eines basischen Zusatzes — wie er ja in vielen Fällen mit

Vortheil bei Additions- und Condensationsreactionen verwendet wird — zu den Systemen

Keton + Benzylhydroxylamin

in analoger Weise zu untersuchen. Berücksichtigt wurden hierbei p-Toluidin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Triäthylamin und Tribenzylamin. In erster Linie war es nöthig, die Basen auf ihr Verhalten in Benzol zu prüfen, damit die für die Berechnung der Depressionen notwendigen Constantenwerthe ermittelt wurden. Anormale Verhältnisse zeigten sich hierbei nicht (C = 48—51). Ferner aber mussten die Systeme

Benzylhydroxylamin + Base

sowie

Keton + Base

untersucht werden, denn die Feststellung einer Unveränderlichkeit dieser Combinationen war ja Vorbedingung für die Möglichkeit der Durchführung der geplanten Versuche. Da die Mittheilung des hierauf bezüglichen Materials zu weit führen würde, so genüge die Angabe, dass nennenswerthe Einflüsse der jeweiligen Componenten auf einander nicht festzustellen waren.

Was endlich die an den Systemen

Keton + Benzylhydroxylamin + Base

vorgenommenen Messungen angeht, so sollen an dieser Stelle nur die bei der Combination

Aceton + Benzylhydroxylamin + Base

gewonnenen Zahlenwerthe angeführt werden (Tabelle II).

Tabelle II.

Einwirkung von Benzylhydroxylamin auf Aceton bei Anwesenheit von Basen.

Aceton	Benzyl-hydr.	Base	Benzol	$\Delta_{ber.}$	$\Delta_{beob.}$	Differenz	Versuchsdauer
0,1445 g	0,0918 g Δ=0,198°	p-Toluidin 0,1080 g	18,18 g	1,511°	1,462° 1,363° 1,315°	—0,049° —0,148° —0,196°	0h.11′ 29h.25′ 46h.32′
0,1665 g	0,1080 g Δ=0,218°	Diphenylamin 0,2145 g	18,18 g	1,727°	1,663° 1,510° 1,376°	—0,064° —0,217° —0,351°	0h.7′ 22h.14′ 64h. 2′
0,2028 g	0,1374 g Δ=0,219°	Dimethylanilin 0,1612 g	17,1 g	1,636°	1,580° 1,519° 1,440° 1,387° 1,389°	—0,056° —0,117° —0,196° —0,249° —0,247°	0h.16′ 18h.29′ 42h.39′ 65h.39′ 71h.29′
0,1380 g	0,0856 Δ=0,179°	Triäthylamin 0,0980 g	18,18 g	1,400°	1,371° 1,361° 1,346° 1,334°	—0,029° —0,039° —0,054° —0,066°	0h.19′ 21h.30′ 45h.0′ 68h.40′
0,1600 g	0,1091 g Δ=0,224°	Tribenzylamin 0,1247 g	18,18 g	1,434°	1,423° 1,306° 1,270°	—0,011° —0,128° —0,164°	0h.8′ 22h.18′ 26h.8′

Trotzdem auch hier direct vergleichbare Resultate erst durch die Anwendung isotonischer Lösungen erzielt werden konnten, so ergab sich doch schon aus diesen orientirenden Versuchen das eine, dass nämlich die basischen Zusätze anscheinend nicht in dem Maasse beschleunigend wirken, wie erhofft worden war; ja es machten sich sogar Anzeichen für eine Behinderung geltend, wie z. B. beim Triäthylamin.

Da sich somit die angewendete kryoscopische Methode zur Untersuchung der Reaction zwischen Ketonen und

β-substituirten Hydroxylaminen, speciell β-Benzylhydroxylamin, bei Abwesenweit oder Gegenwart von Basen als durchaus brauchbar erwiesen und zudem für manche Ketone eine grössere Reactionsfähigkeit kennen gelehrt hatte, als auf Grund der negativ verlaufenen dirécten Isolirungsversuche eventuell entstandener Reactionsproducte vermuthet werden konnte, so erschien es immerhin lohnend, die systematische Untersuchung der hier berührten Verhältnisse aufzunehmen. Ueber die gemeinsam mit P. Brandt hierbei erzielten Ergebnisse unterrichtet die folgende Mittheilung.

V. Ueber die N-Alkylketoxime;

von *Johannes Scheiber* und *Paul Brandt.*

Nachdem sich, wie in der vorhergehenden Mittheilung auseinandergesetzt ist, aus dem kryoscopischen Verhalten einer Auflösung von

Keton + Benzylhydroxylamin

bzw.

Keton + Benzylhydroxylamin + Base

in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol) die Fähigkeit der meisten untersuchten Ketone zur Bildung von N-Benzylketoximhydraten ergeben hatte, wurde unter Zugrundelegung der gleichen Methode auch versucht, einiges Ziffernmässiges über das Reactionsvermögen der einzelnen Ketone zu erfahren, und zwar sowohl bei Abwesenheit als auch bei Gegenwart basischer Substanzen.

A. *Ueber das Verhalten von Ketonen gegenüber β-Benzylhydroxylamin bei Abwesenheit von Basen.*

Was zunächst den ersten Theil der Aufgabe anging, so war einfach derart zu verfahren, dass man äquimolekulare Mengen der verschiedenen Ketone mit jedesmal der gleichen Menge β-Benzylhydroxylamin zur Reaction brachte.

Als Lösungsmittel wurde aus den schon früher angegebenen Gründen wiederum Benzol gewählt. Besondere Sorgfalt wurde dabei auf die Trocknung des käuflichen Präparates (Merck) gelegt. Zur Anwendung kamen für alle Versuche durchgängig je 15 g.

Da es natürlich kaum möglich war, genau molekulare Mengen der Reactionscomponenten abzuwägen und verlustlos in die Gefrierapparate zu bringen, wurden benzolische Lösungen von ihnen hergestellt, deren Gehalt an Substanz und Lösungsmittel genau bekannt war.

Die zur Verwendung gelangenden Ketone und zwar: Aceton, Methyläthylketon, Methylbutylketon, Methylhexylketon, Diäthylketon, Methylbenzylketon und Acetophenon wurden von Kahlbaum bezogen; theils genügte ihre Reinheit, theils wurden sie auch einer nochmaligen Trocknung und Rectification unterworfen.

Ausdrücklich erwähnt sei auch, daß das benöthigte β-Benzylhydroxylamin für jede Versuchsreihe frisch dargestellt und mit besonderer Sorgfalt gereinigt wurde.

Die einzelnen Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Vom Benzylhydroxylamin wurde durchgängig 1 Millimol (0,1230 g) für jeden einzelnen Versuch verwendet. Die Menge der Ketone betrug 1, 2 und 5 Millimol.

Auf Grund des bekannten Gehaltes der Lösungen der einzelnen Componenten wurden die oben angegebenen Mengen auf ccm der betreffenden Lösungen umgerechnet und diese dann aus engen genauen Büretten direct in die Gefrierrohre hinein abgemessen. Eine weitere kurze Rechnung ergab, wieviel Lösungsmittel in den in das Gefrierrohr gebrachten Lösungsmengen enthalten war. Die Differenz zwischen dieser Benzolmenge und 15 g (17,26 ccm) Benzol wurde zuletzt noch an reinem Lösungsmittel zugegeben.

Die Zeit des Zusammengebens der einzelnen Lösungen wurde notirt; die Zeiten jeder Ablesung des Gefrierpunktes wurden ebenfalls vermerkt und in eine Tabelle eingetragen. Die Versuchsdauer wurde dabei auf ca. 3×24 Stunden ausgedehnt.

Erwähnt sei ferner, dass der Nullpunkt am Thermometer, d. h. der Punkt, an dem sich das Quecksilber

beim Gefrierenlassen des reinen Lösungsmittels einstellte und von dem an die Depressionen gerechnet wurden, vor jeder Versuchsreihe neu bestimmt wurde. Die Aufbewahrung der gefüllten Gefrierrohre geschah nicht im Kühlbad, sondern bei Zimmertemperatur an einem vor jeglicher Erschütterung gesicherten Orte.

Um die Genauigkeit der Messungen möglichst sicher zu stellen, wurde die Ausführung einiger Vor- bzw. Controllversuche für nothwendig erachtet.

So wurden zunächst nochmals Bestimmungen mit den Ketonen allein durchgeführt, damit die den jeweilig angewendeten Ketonmengen möglichst entsprechenden Concentrationen kryoscopisch untersucht waren. Die derart ermittelten Constantenwerthe ($C = \frac{M . L . \triangle}{100\ g}$)[1] fanden alsdann Verwendung bei der Berechnung der zu erwartenden Gesamtdepressionen. Auf eine Mittheilung des Zahlenmaterials kann an dieser Stelle indess wohl verzichtet werden. Sodann wurden Controllbestimmungen mit Benzylhydroxylamin allein angestellt, um dessen Verhalten bei der Concentration von 1 Millimol in 15 g Benzol zu beobachten. Denn es war trotz sorgfältigster Reinigung bei der Zersetzlichkeit des Products von vornherein nicht ausgeschlossen, dass bei längerer Reactionsdauer Aenderung der Depression eintrat. Das Benzylhydroxylamin wurde zu diesen Untersuchungen den gleichen Lösungen entnommen, welche für die Ausführung der Versuche mit den Ketonen selbst benutzt wurden. Die jeweils erhaltenen Zahlenserien, deren Mittheilung hier ohne Interesse ist, liessen indess die gehegten Befürchtungen grundlos erscheinen.

Ueber das unter Beobachtung aller dieser Vorsichtsmassregeln erhaltene Zahlenmaterial bei den Combinationen

Keton + Benzylhydroxylamin im Mol.-Verhältnis

1 : 1 bzw. 5 : 1

orientirt die folgende Tabelle III:

[1]) M = Molekulargewicht. L = Menge des Lösungsmittels in g. △ = Depression. g = Substanzmenge. C = Constante.

Tabelle III:

Einwirkung von Ketonen auf Benzylhydroxylamin im Mol.-Verh. 1:1 und 5:1.

Keton	Mol.-Verh.	$\Delta_{berechn.}$	$\Delta_{beob.}$	$\Delta_{ber.} - \Delta_{beob.}$	$\Delta_0 - \Delta_t$ [3])	Versuchsdauer
Aceton	1:1	0,558°	0,561°	+ 0,003°	—	0 h. 10′
			0,538°	— 0,020°	— 0,023°	23 h. 15′
			0,475°	— 0,083°	— 0,086°	45 h. 40′
			0,438°	— 0,120°	— 0,123°	69 h. 15′
	5:1	1,828°	1,770°	— 0,058°	—	4 h. —
			1,623°	— 0,205°	—	23 h. 30′
			1,608°	— 0,220°	—	45 h. 50′
			1,607°	— 0,221°	—	70 h. 35′
Methyl-äthyl-keton	1:1	0,552°	0,571°	+ 0,019°	—	0 h. 10′
			0,575°	+ 0,023°	+ 0,004°	24 h. —
			0,572°	+ 0,020°	+ 0,001°	47 h. 20′
			0,562°	+ 0,010°	— 0,009°	69 h. 45′
	5:1	1,855°	1,851°	— 0,004°	—	0 h. 10′
			1,779°	— 0,076°	— 0,072°	24 h. 5′
			1,712°	— 0,143°	— 0,139°	47 h. 30′
			1,667°	— 0,188°	— 0,184°	69 h. 55′
Methyl butyl-keton	1:1	0,556°	0,566°	—	—	0 h. 10′
			0,568°	—	+ 0,002°	16 h. 50′
			0,550°	— 0,006°	— 0,016°	46 h. 25′
			0,537°	— 0,019°	— 0,029°	63 h. 50′
	4:1	1,540°	1,580°	—	—	0 h. 10′
			1,498°	— 0,042°	— 0,082°	17 h. —
			1,425°	— 0,115°	— 0,155°	46 h. 35′
			1,406°	— 0,134°	— 0,174°	64 h. —
Methyl-hexyl-keton	1:1	0,572°	0,658°	—	—	0 h. 10′
			0,668°	—	+ 0,010°	15 h. 35′
			0,672°	—	+ 0,014°	39 h. 25′
			0,644°	—	— 0,014°	63 h. 35′

[3]) Für obige Tabelle III bedeuten: Δ_0 = erste der beobachteten Ablesungen; Δ_t = spätere Ablesungen.

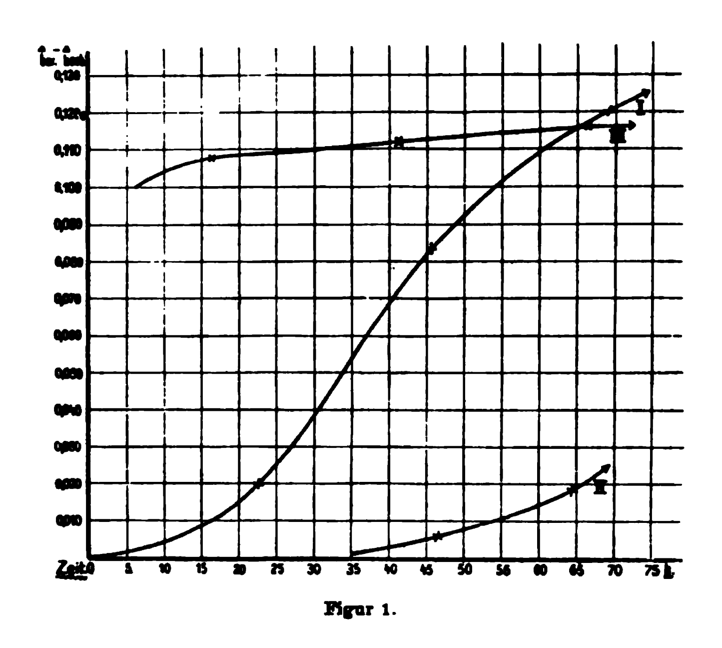
Tabelle III:

Keton	Mol.-Verh.	$\Delta_{berechn.}$	$\Delta_{beob.}$	$\Delta_{kr.}-\Delta_{ber.}$	$\Delta_{0}-\Delta_{t}$ [3])	Versuchsdauer
Methyl-hexyl-keton	5:1	1,898°	1,902°	—	—	0 h. 30′
			1,872°	— 0,026°	— 0,030°	15 h. 55′
			1,790°	— 0,108°	— 0,112°	39 h. 50′
			1,756°	— 0,142°	— 0,146°	63 h. 20′
Diäthyl-keton	1:1	0,561°	0,646°	—	—	0 h. 10′
			0,654°	—	+ 0,008°	15 h. 35′
			0,656°	—	+ 0,010°	39 h. 30′
			0,649°	—	+ 0,003°	64 h. 20′
	5:1	1,888°	1,882°	— 0,006°	—	0 h. 25′
			1,872°	— 0,016°	— 0,010°	16 h. —
			1,852°	— 0,036°	— 0,030°	39 h. 25′
			1,819°	— 0,069°	— 0,063°	64 h. 45′
Methyl-benzyl-keton	1:1	0,564°	0,576°	—	—	0 h. 15′
			0,456°	— 0,108°	— 0,120°	16 h. 25′*)
			0,452°	— 0,112°	— 0,124°	41 h. 25′*)
			0,418°	— 0,116°	— 0,128°	66 h. 25′*)
	5:1	1,735°	1,501°	— 0,234°	—	0 h. 25′**)
			1,495°	— 0,240°	—	17 h. 30′**)
			1,515°	—	—	41 h. 45′**)
			1,524°	—	—	66 h. 35′**)
Aceto-phenon	1:1	0,575°	0,682°	—	—	0 h. 15′
			0,708°	—	+ 0,026°	15 h. 30′
			0,729°	—	+ 0,047°	41 h. 25′
			0,742°	+ 0,167°	+ 0,060°	66 h. 35′
	5:1	1,895°	1,890°	— 0,005	—	0 h. 40′
			1,905°	—	+ 0,015°	16 h. 45′
			1,915°	—	+ 0,025°	41 h. 45′
			1,916°	+ 0,021°	+ 0,026°	66 h. 50′

*) Gelbfärbung. **) Trübung.

[3]) Siehe die Fußnote auf der vorhergehenden Seite.

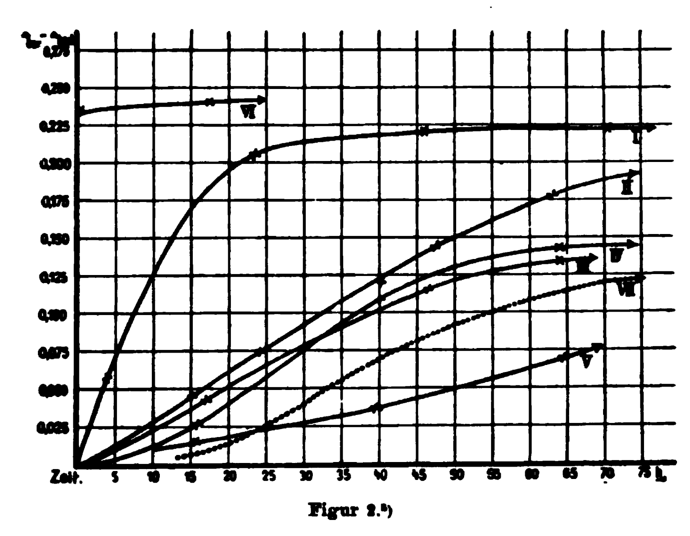
Eine anschauliche Darstellung der erzielten Versuchsergebnisse ist durch Construction der Depressionsabnahme-Zeit-Kurven möglich. Trägt man nämlich die Werthe für $\triangle_{ber.} - \triangle_{beob.}$ als Ordinaten, die nach Stunden gerechneten Zeiten hingegen als Abscissen in ein Coordinatensystem ein, so gelangt man für die Molekularverhältnisse 1:1 zur Figur 1, für die Molekularverhältnisse 5:1 hingegen zur Figur 2,[4])



Figur 1.

I.	Benzylhydroxylamin	+ Aceton;	Mol.-Verh.:	1 : 1
II.	„	+ Methylbutylketon;	„	1 : 1
III.	„	+ Methylbenzylketon;	„	1 : 1.

[4]) Die resultirenden Kurven bleiben fast unverändert, wenn man als Ordinaten die Werthe für $\triangle_0 - \triangle_t$ benutzt.



Figur 2.[5])

I.	Benzylhydroxylamin	+ Aceton;	Mol.-Verh.:	1 : 5
II.	„	+ Methyläthylketon;	„	1 : 5
III.	„	+ Methylbutylketon;	„	1 : 4
IV.	„	+ Methylhexylketon;	„	1 : 5
V.	„	+ Diäthylketon;	„	1 : 5
VI.	„	+ Methylbenzylketon;	„	1 : 5
(VII.	„	+ Aceton[5])	„	1 : 1).

Was zunächst auffällt, ist der Umstand, dass in der Figur 1 nur drei, in der Figur 2 hingegen sechs Kurven von den überhaupt möglichen sieben dargestellt sind. Es hat dies seinen einfachen Grund in der Reactionsträgheit der Ketone Methyläthyl-, Methylhexyl-, Diäthylketon und Acetophenon. Denn die drei erstgenannten von ihnen besitzen erst bei höheren Concentrationen merkliche Einwirkung auf Benzylhydroxylamin. Und Acetophenon scheint sogar auch dann noch indifferent zu sein.

[5]) Figur 2 ist bezüglich der Werthe für $\Delta_{ber.} - \Delta_{beob.}$ in $2^1/_2$ mal kleinerem Maassstabe gezeichnet als Figur 1. Um aber mit letzterer einen Vergleich auch bei diesem reducirten Maassstabe zu ermöglichen, ist die Kurve I der Figur 1 hier nochmals eingezeichnet worden (Kurve VII).

Was die Reactionsgeschwindigkeit angeht, mit der sich die verschiedenen Ketone mit Benzylhydroxylamin zu vereinigen bestrebt sind, so erfährt sie durch die gezeichneten Kurven eine deutliche Illustration, indem ja die Depressionsabnahmen in Bezug auf die Zeit als ihr directes Maass anzusehen sind. Am reactionsfähigsten ist zweifellos das Methylbenzylketon, dem sich als nächstes das Aceton anschliesst. An dritter Stelle dürfte Methylbutylketon stehen, dem Methyläthyl- und Methylhexylketon als ungefähr gleichwerthig folgen. Diäthylketon ist schon relativ träge. Den grossen Einfluss der wirkenden Menge auf die Geschwindigkeit der Reaction lehrt ein Vergleich der Kurven II und VII der Figur 2 mit grosser Deutlichkeit.

Die beobachteten Depressionsabnahmen sind fast alle wohl der alleinigen Bildung von N-Benzylketoximhydraten zuzuschreiben, da die Reactionsflüssigkeiten klar blieben. Lediglich beim Methylbenzylketon wurden Trübungen beobachtet, welche auf Entstehung geringer Mengen von N-Benzylketoximäther hindeuten mögen. Als genügend sicherer Nachweis dieser Verbindungen konnte diese vereinzelte Beobachtung aber nicht angesehen werden.

Hatte somit die erste Versuchsreihe eigentlich nur den quantitativen Ausdruck für die qualitativ schon aufgefundene Thatsache der relativ leichten Bildung von N-Alkylketoximhydraten finden lassen, so erlaubte die zweite Versuchsreihe den ziemlich sicheren Nachweis der freien N-Alkylketoxime selbst — ziemlich sicher, insofern die angewendete Methode ja nur zu Wahrscheinlichkeitsschlüssen, nicht aber zu einwandfreien Folgerungen führt.

B. Ueber das Verhalten von Ketonen gegenüber β-Benzylhydroxylamin bei Anwesenheit von Basen.

Die zweite Versuchsreihe verfolgte den Zweck, die Wirkung von basischen Zusätzen auf die Reaction zwischen

Ketonen und β-Benzylhydroxylamin kennen zu lernen, da ja die hierüber in der vorstehenden Mittheilung gemachten Angaben aus dem Grunde nicht ausreichend sein konnten, weil nur von solchen Versuchen definitive Entscheidung zu erhoffen war, bei denen einmal gleiche Mengen von Keton und β-Benzylhydroxylamin ohne basischen Zusatz und sodann mit einem solchen zur Anwendung gelangten.

Als Ketone fanden die Mehrzahl der vorhin genannten Anwendung; betreffs der Basen beschränkte man sich auf Triäthylamin, Tribenzylamin und Dimethylanilin.

Vom β-Benzylhydroxylamin und den verschiedenen Ketonen wurden stets je 1 Millimol genommen, wohingegen die Mengen des Basenzusatzes auf 1 und 3 Millimole bemessen wurden. Die Ausführung der Bestimmungen geschah in durchaus der gleichen Weise wie vorhin. Als Lösungsmittel wurden deshalb wieder durchgängig je 15 g Benzol benutzt. Ebenso wurden die einzelnen Versuche auch wieder auf ca. 3 × 24 Stunden ausgedehnt.

Ueber die für nothwendig erachteten Vorversuche sei Folgendes mitgetheilt. Zunächst wurde das Verhalten der Basen nochmals in Benzol geprüft, damit auf Grund der dabei erhaltenen Depressionen die den anzuwendenden Concentrationen entsprechenden Constantenwerthe bei der Berechnung der einzelnen Versuchsdaten benutzt werden konnten. Erwähnt sei auch, dass bei diesen Versuchen insofern noch besonders vorsichtig verfahren wurde, indem Controlle der festgestellten Depressionen bis zur Zeitdauer von ca. 70 Stunden ausgeübt wurde. Eine genaue Untersuchung erstreckte sich sodann, wie auch schon früher, auf Feststellung der Stabilität der Systeme

Keton + Base

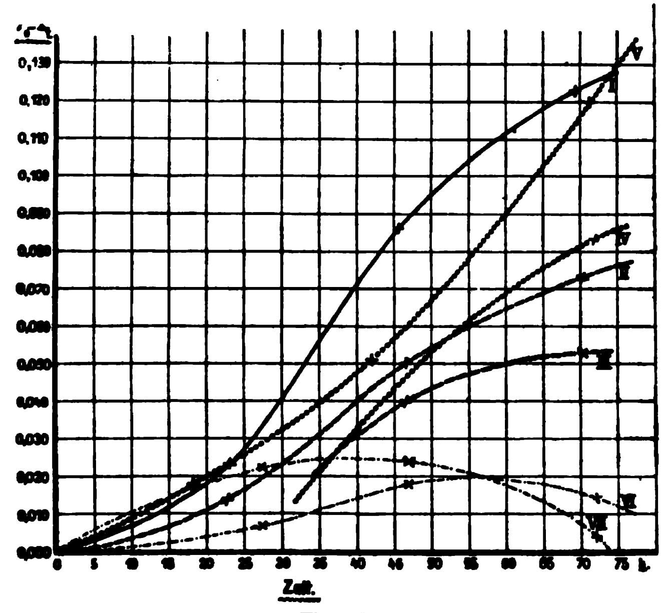
sowie

Benzylhydroxylamin + Base.

Der frühere Befund gegenseitiger Indifferenz der Componenten konnte nur bestätigt werden.

Der Einfluss nunmehr, den der Zusatz der drei genannten Basen auf die zwischen den Ketonen und Benzylhydroxylamin stattfindende Reaction ausübt, kann am besten aus den folgenden Schaubildern ersehen werden, welche die jeder Versuchsserie entsprechenden Depressionsdifferenzen-Zeit-Kurven wiedergeben.

Was zunächst den Reactionsverlauf zwischen Aceton und Benzylhydroxylamin angeht, so hat er in Figur 3 eine übersichtliche Darstellung gefunden.



Figur 3.

I.	Benzylhydr.	+	Aceton	(ohne Base);		Mol.-Verh.:	1 : 1
II.	„	+	„	+	Triäthylamin;	„	1 : 1 : 1
III.	„	+	„	+	„	„	1 : 1 : 3
IV.	„	+	„	+	Tribenzylamin;	„	1 : 1 : 1
V.	„	+	„	+	„	„	1 : 1 : 3
VI.	„	+	„	+	Dimethylanilin;	„	1 : 1 : 1
VII.	„	+	„	+	„	„	1 : 1 : 3.

Man gewinnt zunächst den Eindruck, als ob die Anwesenheit der Basen hemmend auf die Bildung des N-Benzylacetoximhydrats gewirkt habe. Es erscheint indess hier nicht angängig, den Verlauf dieser Reaction nach dem Gange der Depressionsdifferenzen allein zu beurtheilen. Denn ausser dem zur Entstehung der Additionsverbindungen führenden Prozess

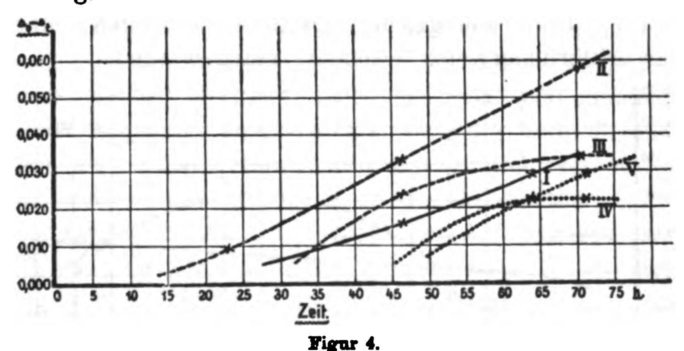
Keton + Benzylhydroxylamin = N-Benzylketoximhydrat (1)

kann sich ja auch noch ein zweiter Vorgang abspielen, welcher den eigentlichen N-Aether selbst liefert

N-Benzylketoximhydrat = N-Benzylketoxim + Wasser (2).

Es ist wohl als ziemlich sicher anzunehmen, dass neben der Reaction nach 1 auch die nach 2 in jedem Falle statthat. Die bisherigen Untersuchungen ohne Basen haben ja hiervon freilich nichts oder nur kaum etwas (Methylbenzylketon) spüren lassen, wie aus dem Klarbleiben der Reactionsmischungen, sowie aus dem einsinnigen Gang der Werthe für die Depressionsdifferenzen hervorging. Bei den unter Basenzusatz erhaltenen und vorstehend sowie im Folgenden graphisch wiedergegebenen Versuchsdaten ist nun aber zu berücksichtigen, dass z. Th. nicht nur Trübung der Reactionsmischungen — wenigstens kurz vor dem Gefrieren — eintrat, sondern dass die Depressionsdifferenzen z. Th. auch erst zunahmen und dann wieder abnahmen. Ein sich nach aussen hin durch diese Anzeichen dokumentirender Einfluss der basischen Substanzen ist somit unverkennbar, und es fragt sich nur noch, wie deren Einwirkung in jedem einzelnen Falle zu deuten ist. Bezüglich der Anzahl der in der Lösung befindlichen Moleküle — d. h. also des Factors, der die beobachteten Depressionen bestimmt — wirken nun die beiden in Betracht kommenden Reactionen ja einander entgegen. Die erste vermindert sie und bewirkt deshalb eine Vergrösserung der Depressionsdifferenzen, die zweite vermehrt sie, veranlasst also eine Verringerung dieser Werthe. Tritt nun ein die Anhydri-

sirung begünstigendes Moment — hier ein Katalysator basischer Natur — hinzu, so kann verschiedenerlei eintreten. Es kann nämlich einmal die Verringerung und die Wiedervermehrung der Molekülzahl sich ungefähr das Gleichgewicht halten. Dieser Fall wird besonders dann statthaben, wenn das verwendete Keton an sich nicht sonderlich reactionsfähig ist. Das gebildete Wasser kann alsdann in dem trockenen Benzol vollkommen, selbst beim Abkühlen, gelöst bleiben, und die Folge ist, dass die Reactionsfähigkeit des betreffenden Ketons durch den gemachten Zusatz keine scheinbare Hemmung, aber auch keine sonderliche Förderung erfährt. Das Methylbutylketon bietet ein Beispiel hierfür, wie ein Blick auf die Fig. 4 sofort lehrt.



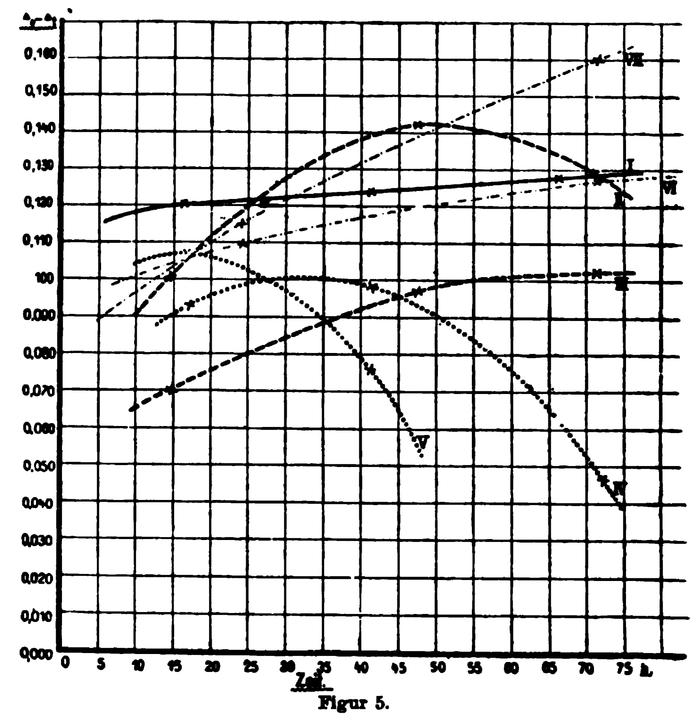
Figur 4.

I.	Benzylhydr.	+	Methylbutylketon.	(ohne Base);	Mol.-Verh.:	1:1
II.	„	+	„	+ Triäthylamin;	„	1:1:1
III.	„	+	„	+ „	„	1:1:3
IV.	„	+	„	+ Tribenzylamin;	„	1:1:1
V.	„	+	„	+ „	„	1:1:3

Es kann die Anhydrisirung der wegen der Hydratbildung zunehmenden Depressionsdifferenz aber auch ziemlich stark entgegenwirken, sodass letztere in ihrem Gange in Folge Anwesenheit des Katalysators eine nicht unerhebliche Verzögerung erfährt. Dies wird sich besonders bei reactionsfähigen Ketonen, wie beim Aceton, zeigen und kann dann leicht als hemmender Einfluss des Katalysators gedeutet werden. Da aber in solchen

Fällen die Menge des bei der Anhydrisirung entstehenden Wassers zu gross ist, um — wenigstens beim Abkühlen — gelöst zu bleiben, so bietet das Eintreten eine Trübung des benzolischen Reactionsgemisches vor dem Gefrieren einen deutlichen Hinweis auf die in Wahrheit stattfindenden Vorgänge. Die Kurven II, III und IV der Figur 3 illustriren die eben erörterten Verhältnisse sehr deutlich.

Zum dritten endlich kann auch erst ziemlich weitgehende Hydratbildung statthaben, der dann in Folge Anwesenheit des Katalysators eine stetig zunehmende Anhydrisirung folgt. Alsdann werden die Depressionsdifferenzen erst anwachsen und darauf wieder abnehmen, was also zu Kurven führt, wie sie in der folgenden Figur 5 für Methylbenzylketon erhalten worden sind (Kurven II, IV u. V). Die Trübungen der Reactionsmischungen können hier erklärlicherweise besonders stark werden.



Figur 5.

I. Benzylhydr.	+ Methylbenzylketon		ohne Base:			Mol.-Verh.:	1:1
II.	„	+	„	+	Triäthylamin;	„	1:1:1
III.	„	+	„	+	„	„	1:1:3
IV.	„	+	„	+	Tribenzylamin;	„	1:1:1
V.	„	+	„	+	„	„	1:1:3
VI.	„	+	„	+	Dimethylanilin;	„	1:1:1
VII.	„	+	„	+	„	„	1:1:3

Es ist natürlich klar, dass sich auch alle möglichen Uebergänge zwischen den drei als besonders charakteristisch heraus gegriffenen Fällen finden werden. Etwas Neues bieten die hierüber vorliegenden Kurvenbilder aber nicht, weshalb deren Wiedergabe unterbleiben kann.

Wenngleich zugegeben werden muss, dass hiermit der Nachweis der freien N-Benzylketoxime auch noch nicht den Grad der Sicherheit erlangt hat, welchen eine directe Isolirung dieser Substanzen für sich in Anspruch nehmen dürfte, so kann doch immerhin das nunmehr erzielte Ergebniss insofern als vorläufig befriedigend gelten, als es das unterschiedliche Verhalten der Aldehyde und Ketone gegegenüber β-substituirten Hydroxylaminen nicht als Unterschied der Art, sondern nur des Grades erkennen lehrt. Für weitere, auf die Isolirung der N-Alkylketoxime selbst gerichtete Versuche ist damit wenigstens eine sicherere Grundlage als die bisherige geschaffen. Zunächst freilich wird es sich erst darum handeln, das Verhalten der Ketone gegenüber N-Arylhydroxylaminen in analoger Weise zu studiren, wie es in diesen Mittheilungen für β-Benzylhydroxylamin beschrieben wurde.

Mittheilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Hannover;

von *Robert Behrend.*

I. Ueber die Phenylhydrazone der Glucose;

von *Robert Behrend* und *Friedrich Lohr.*

Ueber die Phenylhydrazone der Glucose hat der eine von uns eine kurze Mittheilung[1]) veröffentlicht, in welcher auch die bisherige Literatur über diese Verbindungen angegeben ist. In dieser Mittheilung ist die Darstellung zweier Phenylhydrazone der Glucose beschrieben. Das eine erhält man durch Behandlung von fester α-Glucose oder einer erkalteten Lösung von Glucose in heissem Wasser mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin bei Gegenwart von überschüssiger Essigsäure. Es krystallisirt in feinen bei 159—160° schmelzenden Blättchen und zeigt nach neueren Versuchen in wässeriger Lösung eine specifische Linksdrehung von etwa 87°, welche nach einiger Zeit auf etwa — 50° herabgeht. Dieses Hydrazon ist zweifellos mit E. Fischers α-Hydrazon identisch, wenngleich sein Schmelzp. höher liegt, als der von Fischer bei 144—145° gefundene. Wie bereits früher bemerkt, wird der Schmelzp. durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark herabgedrückt; auch wir fanden den Schmelzp. 159—160° nur bei den

---

[1]) Diese Annalen 353, 110.

reinsten Präparaten, meist aber bei 154—155° und noch tiefer, ohne dass das Drehungsvermögen wesentlich verändert war.

Das zweite Phenylhydrazon wurde aus fester α-Glucose oder einer erkalteten Lösung derselben in heissem Wasser durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Phenylhydrazin dargestellt. Der Körper krystallisirt in feinen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 106—107°; die anfängliche specifische Linksdrehung wurde bei etwa —5° beobachtet, nach Eintritt der Constanz betrug sie gegen —50°. Diese Verbindung wurde für identisch mit Skraups β-Hydrazon gehalten, welches dieser Forscher in amorphen bei etwa 115—116° schmelzenden Knollen oder feinen Nädelchen gewann und für welches Simon und Bénard eine Anfangsdrehung von —6.84° und eine constante Enddrehung von —52° fanden.

Die eingehendere Untersuchung hat nun aber gezeigt, dass diese Annahme irrthümlich war, die bei 106—107° schmelzenden Nadeln sind überhaupt kein Hydrazon, sondern eine lockere Verbindung von einer Molekel Phenylhydrazin mit zwei Molekeln eines Hydrazons, welche schon durch kalten Alkohol in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Das freie Hydrazon krystallisirt in farblosen, prismatischen Nädelchen und schmilzt bei 140—141°. Die anfängliche Linksdrehung liegt bei —5°, die constante Enddrehung bei —54°. Wir werden dieses Hydrazon als β-Hydrazon bezeichnen, denn Skraups β-Hydrazon ist nach unseren Beobachtungen nichts anderes als ein Gemisch dieses Hydrazons mit etwas α-Hydrazon, welches man immer beim Umkrystallisiren der Hydrazone aus Alkohol ohne besondere Vorsichtsmaassregeln erhält.

Ausser der erwähnten Phenylhydrazinverbindung des β-Hydrazons wurde noch eine andere aufgefunden, welche aus je einer Molekel der beiden Stoffe besteht. Diese

krystallisirt in spröden Prismen, welche unter dem Polarisationsmikroscop sofort durch die Schiefe der Auslöschung von den biegsamen parallel zur Längsrichtung auslöschenden Nadeln der bei 106—107° schmelzenden Verbindung unterschieden werden können. Der Schmelzp. liegt bei 85—87°. Man erhält die Verbindung durch Behandlung von *α*- oder *β*-Glucose, oder der bei 106—107° schmelzenden Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin. Durch kalten Alkohol wird sie zunächst in die phenylhydrazinärmere Verbindung, dann in freies *β*-Hydrazon übergeführt.

Löst man eines der beiden Hydrazone oder eine der Phenylhydrazinverbindungen in heissem Pyridin, so krystallisirt beim Erkalten eine Pyridinverbindung des *β*-Hydrazons in charakteristischen trapezförmigen Blättchen oder Täfelchen aus. Die Verbindung enthält die Bestandtheile im Verhältniss der Molekulargewichte; sie schmilzt bei 100—101°. Bei der Behandlung mit kaltem Alkohol bleibt reines *β*-Hydrazon zurück.

Man kann also das *α*-Hydrazon über die Pyridinverbindung leicht in *β*-Hydrazon verwandeln.

In der vorläufigen Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass die beiden Hydrazone in wässeriger Lösung bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes in einander übergehen. Auch in alkoholischer Lösung findet diese Umwandlung statt, namentlich schnell bei Gegenwart von Essigsäure, und es wurde früher angegeben, dass aus der angesäuerten alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur nur das *α*-Hydrazon, im Eisschrank aber nur das *β*-Hydrazon auskrystallisirt. Neuere Versuche haben aber gezeigt, dass man auf diese Weise zwar das *β*-Hydrazon in *α*-Hydrazon überführen kann, dass es aber nicht gelingt, reines *β*-Hydrazon aus dem *α*-Hydrazon durch Krystallisation bei niedriger Temperatur zu gewinnen. Zwar erhält man anscheinend nur die schönen Nadeln des *β*-Hydrazons, welche früher als

rein angesehen wurden, weil sie den Schmelzp. 105—107° des vermeintlichen β-Hydrazons zeigten. Da nun aber das reine β-Hydrazon bei 140—141° schmilzt, ist es klar, dass die bei 105—107° schmelzenden Präparate noch α-Hydrazon beigemengt enthalten haben. In der That kann man bei genauer Musterung unter dem Mikroscop oft kleine Mengen amorpher Knollen zwischen den Nadeln erkennen und bei wiederholten Versuchen wurde zwar meist der angegebene, gelegentlich aber auch ein abweichender Schmelzp. gefunden.

Man kann aber auf einem etwas anderen Wege aus dem α-Hydrazon reines β-Hydrazon erhalten, wenn man nämlich eine hinreichend verdünnte alkoholische Lösung des ersteren einige Zeit kocht und dann, am besten ohne Zusatz von Eisessig, im Eisschrank krystallisiren lässt. Diese Thatsachen werden im experimentellen Theil noch näher erörtert werden.

Ausser den beiden beschriebenen Hydrazonen, welche beide linksdrehend sind, muss es noch eine dritte rechtsdrehende Form geben, deren Isolirung trotz allen Bemühungen noch nicht gelungen ist.

Das β-Hydrazon zeigt in Pyridinlösung anfänglich $[\alpha]_D = -13^0$, die Drehung wird nach einigen Tagen bei $+5^0$ constant. Ein Uebergang in die Pyridinverbindung kann nicht die Ursache sein, denn die Anfangsdrehung derselben beträgt gleichfalls -10^0, berechnet für freies Hydrazon -13^0.

Auch die anfängliche starke Linksdrehung des α-Hydrazons in Pyridin, $[\alpha]_D = -85^0$, geht langsam zurück; nach 4—6 Tagen betrug sie im Mittel noch -60^0, ohne dass Constanz erreicht wäre.

Erhitzt man die Pyridinlösungen des α- oder β-Hydrazons einige Zeit auf 80—85°, so beobachtet man sofort nach dem Erkalten sogar Rechtsdrehungen bis $+18^0$; nach einigen Tagen wird auch hier der constante Endwerth $+5^0$ erreicht.

Bei zu langem Erhitzen oder zu hoher Temperatur treten aber tiefergreifende Veränderungen ein, wie die bleibende stärkere Rechtsdrehung der Lösungen zeigt.

Ueber die Constitution der Hydrazone und ihre Beziehungen zu den verschiedenen Formen der Glucose lässt sich noch wenig sagen. Die Darstellung giebt keine Anhaltspunkte, da es gleichgültig ist, ob man von α- oder β-Glucose oder einem Gemische beider ausgeht.

Als mögliche Constitutionsformeln kommen zunächst folgende in Betracht.

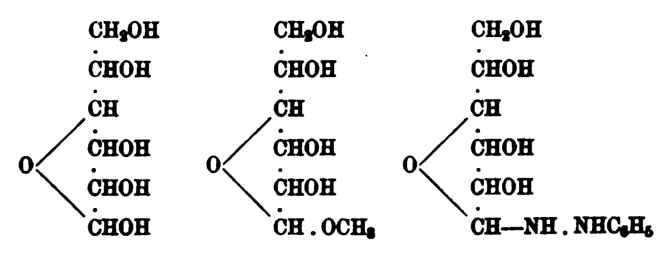
I.	II.	III.
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
$CHOH$	CH	$N — CH$
$CHOH$	$O \langle$ $CHOH$	$NH \backslash$ $CHOH$
$CHOH$	$CHOH$	$C_6H_5 \backslash$ $CHOH$
$CH{=}N{-}NHC_6H_5$	$CH{-}NH.NHC_6H_5$	$CHOH$

Die Bildung einer Verbindung von der Formel III scheint nicht leicht zu erfolgen, da die Methylglucoside, wie schon bekannt und wie für das β-Methylglucosid durch besondere Versuche bestätigt wurde, mit Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagiren und ebenso wenig die Glucosepentacetate. Auch ist es nicht wahrscheinlich, wenngleich nicht ausgeschlossen, dass eine solche Verbindung aus primär gebildetem echten Aldehydrazon I unter Wanderung der Hydroxylgruppe entsteht.

Ausgeschlossen ist weiter, dass beiden Hydrazonen die Formel II als Hydraziden von α- und β-Glucose zukommt.

Beim Uebergang von α-Glucose ($[\alpha]_D$ etwa $+106^0$) in α-Methylglucosid ($[\alpha]_D = +157.6^0$) wird die Drehung um ebensoviel (51.6^0) nach rechts verschoben, wie beim Uebergang von β-Glucose ($[\alpha]_D$ etwa $+21^0$) in β-Methylglucosid ($[\alpha]_D$ -31.85^0) nach links (52.85^0).

Analog dem Ersatz von Hydroxyl durch Methoxyl müsste aber auch der Ersatz durch — NH . NHC_6H_5 wirken.



Gleichgültig nun, ob man das α-Hydrazon von der α-Glucose oder von der β-Glucose ableitete, würde man für das stereoisomere ξ-Hydrazon die Drehung $+214^0$ in wässeriger Lösung erwarten müssen.

I.		II.	
α-Hydrazon $[\alpha]_D$	$= -\ 87^0$	α-Hydrazon $[\alpha]_D$	$= -\ 87^0$
α-Glucose	$= +106^0$	β-Glucose	$= +\ 21^0$
Differenz	$= -193^0$	Differenz	$= -108^0$
β-Glucose	$= +\ 21^0$	α-Glucose	$= +106^0$
	$+193^0$		$+108^0$
ξ-Hydrazon	$= +214^0$	ξ-Hydrazon	$= 213^0$

Nach analoger Ableitung würde man für das ξ-Hydrazon die specifische Drehung $+132^0$ berechnen, wenn es das Stereoisomere des β-Hydrazons wäre, einerlei welches der beiden Hydrazone der α-Glucose und welches der β-Glucose entspräche.

Wahrscheinlich sind also die beiden isolirten Hydrazone als echte Hydrazone (Formel I) im Sinne von Syn- und Antihydrazon, welche nach den vorliegenden Erfahrungen sehr wohl verschiedenes Drehungsvermögen haben könnten, aufzufassen oder nur eines derselben, während dem anderen eine der beiden stereoisomeren Formen der Formel II zukommt.

In letzterem Falle müsste noch ein drittes Hydrazon existiren können, für welches sich das specifische Drehungsvermögen $+214^0$ voraussehen liesse, wenn es

das Stereoisomere des α-Hydrazons, oder + 132°, wenn es das Stereoisomere des β-Hydrazons wäre.

Wahrscheinlich ist dieses Hydrazon thatsächlich in den nach Eintritt des Gleichgewichts rechts drehenden Pyridinlösungen der bekannten Hydrazone enthalten und in reichlicherer Menge in den erhitzten Pyridinlösungen sofort nach der Abkühlung.

Experimenteller Theil.

Glucose-α-Phenylhydrazon.

Darstellung und Eigenschaften des Glucose-α-phenylhydrazons sind bereits in diesen Annalen[1]) kurz beschrieben. Die besten Ausbeuten ergab folgendes Verfahren:

Man löst 20 g feingepulverte Glucose in 15 g Eisessig und 5 g Wasser in der Hitze auf, löst den Syrup nach dem Erkalten in einem Gemisch von 15 g Phenylhydrazin und 160 ccm absoluten Alkohols und lässt bei etwa 20° stehen. Nach dem Impfen beginnt die Krystallisation innerhalb einiger Stunden und ist nach 1 bis 2 Tagen vollendet. Die feinen, meist zu Drusen vereinigten Blättchen können ohne merklichen Verlust mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen werden. Man erhält so etwa 85 % der Glucose oder 57 % der berechneten Ausbeute an reinem α-Hydrazon, durch Eindunsten der Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure kann man noch weitere Mengen gewinnen. Diese verarbeitet man je nach dem Reinheitsgrade entweder durch Digestion mit Alkohol und Aether auf α-Hydrazon oder durch Umkrystallisiren aus Pyridin auf die Pyridinverbindung des β-Hydrazons.

In kalten Wasser ist das α-Hydrazon ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem Alkohol und

---

[1]) A. a. O.

Aether; selbst heisser Alkohol löst ziemlich langsam unter theilweiser Isomerisirung. Die Farbe der sehr feinen Blättchen ist schwefelgelb, da aber die reinsten bei 159—160° schmelzenden Präparate nahezu farblos sind, ist es möglich, dass die Färbung nur von Verunreinigungen herrührt. Beim Auflösen in Wasser bleiben meist Spuren gelber Flocken, wahrscheinlich Glucosazon, zurück.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens in wässeriger Lösung ist folgendes zu beachten. Da die Hydrazone in der Lösung theilweise in einander übergehen, beobachtet man stets Mutarotation und zwar wird die Erreichung des Gleichgewichts selbst durch Spuren von Säuren sehr stark beschleunigt, durch Spuren von Basen aber verzögert. Die Verhältnisse liegen also gerade umgekehrt wie bei der Glucose. Säuren und Basen bewirken aber zugleich eine Verschiebung des Gleichgewichts, welche bei Anwesenheit grösserer Mengen dieser Stoffe recht erhebliche Werte erreichen kann. Für die Anfangsdrehung verdienen daher die Werthe das grösste Vertrauen, welche bei Gegenwart von etwas Pyridin erhalten wurden. Für die Enddrehung wurden bei den verschiedenen Versuchen stets etwas von einander abweichende Werthe gefunden. Zunächst konnten die in essigsaurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Präparate nicht umkrystallisirt werden und dürften daher stets Spuren von Essigsäure, Phenylhydrazin oder Pyridin enthalten haben, ferner ist, wie allerdings nur in wenigen Versuchen genauer verfolgt wurde, das Gleichgewicht in dem Sinne von der Temperatur abhängig, dass mit steigender Temperatur die Linksdrehung abnimmt.

Als wahrscheinlichster Werth für das Gleichgewicht in rein wässeriger Lösung bei etwa 19° wurde $[\alpha]_D = -53{,}74°$ ermittelt an einem aus reinem Alkohol

krystallisirten Präparate von β-Hydrazon ohne Zusatz von Essigsäure oder Pyridin.

Bei den Polarisationen wurden, wenn nichts anderes bemerkt ist, die angegebenen Substanzmengen zu 25 ccm in Wasser oder Pyridin gelöst und im 2dm-Rohre bei etwa 19° unter Anwendung von Natriumlicht polarisirt. Die Zeiten sind vom Aufgeben des Lösungsmittels an gerechnet.

Polarisation des α-Hydrazons in wässeriger Lösung. 1. Ohne Zusatz von Pyridin oder Essigsäure. Die Präparate konnten von der Darstellung her Spuren von Essigsäure enthalten.

Zunächst seien einige Versuche ausführlich gegeben, um den Gang der Mutarotation zu zeigen; bei dem ersten wurde die Zimmertemperatur absichtlich stark geändert.

1,2284 g, Schmelzp. 154—155°.

Zeit	α	$[\alpha]_D$	Temperatur
—h.15′	— 6,36°	— 64,71°	19°
—h.25′	— 6,06°	— 61,69°	19°
—h.35′	— 5,84°	— 59,45°	19°
—h.45′	— 5,74°	— 58,43°	19°
1h.25′	— 5,44°	— 55,37°	19°
3h.55′	— 5,32°	— 54,15°	22°
5h.40′	— 5,42°	— 55,18°	16,5°
20h.55′	— 5.62°	— 57,31°	16,0°
22h.05′	— 5.46°	— 55,58°	20,0°
23h.20′	— 5,32°	— 54,15°	21,5°
24h.—′	— 5.20°	— 52,94°	21,5°
25h.25′	— 5,10°	— 51,92°	22,5°
27h.55′	— 4,94°	— 50,29°	23,0°
29h.55′	— 4,94°	— 50,29°	20,5°
44h.55′	— 5,40°	— 54,97°	12,0°

0,9744 g, Schmelzp. 159—160°.

Zeit	α	$[\alpha]_D$
—h. 7′	— 5,78°	— 74,16°
—h.10′	— 5,60°	— 71,85°
—h.15′	— 5,32°	— 68,26°
—h.29′	— 4,92°	— 64,12°
—h.40′	— 4.74°	— 60,81°
1h. 5′	— 4,60°	— 59,02°
2h.58′	— 4,39°	— 56,42°
5h.10′	— 4,32°	— 55,43°
26h.10′	— 4,00°	— 51,32°
46h.55′	— 3,85°	— 49,40°

Einige weitere Versuche gaben folgende Werthe:

Subst.	Schmelzp.	Zeit	$[\alpha]_D$	Zeit	$[\alpha]_D$	Temperat.
0,8474	157—58°	— h.10′	— 66,08°	23 h.50′	— 52,31°	—
0,8429	156—57°	1 h.25′	— 51,16°	21 h.45′	— 49,83°	19°
dasselbe	—	—	—	51 h.—′	— 51,91°	12°
„	—	—	—	70 h.30′	— 51,61°	12°
0,7284	158—59°	— h.10′	— 60,06°	46 h 15′	— 49.08°	
1,0539	160°	— h10′	— 68,08°	6 h.25′	— 51,24°	
0,4851	159—60°	— h.10′	— 63,29°	19 h.30′	— 45,36°	
1,1017	159—60°	— h.10′	— 59,20°	50 h.40′	— 44,95°	
0,9768	157—58°	— h.10′	— 60,16°	69 h.10′	— 44,80°	
1,1756	146—47°	— h.15′	— 62,95°	4 h.22′	— 58,26°	
dasselbe	—	—	—	5 h.42′	— 58,26°	

Die unter Ausschluss der drei stark abweichenden Werthe berechnete Enddrehung beträgt im Mittel — 51,2°.

2. Die folgenden Versuche zeigen den verzögernden Einfluss von Alkali und den beschleunigenden von Säure, zugleich aber auch die Verschiebung des Gleichgewichts durch Säure.

0,9868 g. Schmelzp. 159—160°. Zusatz einer Spur Pyridin.

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.20′	— 6,74°	— 85,40°
— h.34′	— 6,68°	— 84,64°
— h.44′	— 6,56°	— 83.06°
— h.51′	durch einen Tropfen Essigsäure angesäuert	

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.59′	— 4,14°	— 52,45°
1 h. 9′	— 3,89°	— 49,29°
1 h.19′	— 3,76°	— 47,64°
2 h.12′	— 3,49°	— 44,22°
2 h.39′	— 3,37°	— 42,80°
5 h.22′	— 2,97°	— 40,30°
7 h.24′	— 2,87°	— 36,26°
21 h.30′	— 2,84°	— 35,98°
26 h.—′	— 2,78°	— 35,22°
45 h.30′	— 2,78°	— 35,22°

1,0667 g. Schmelzp. 159—160°. Zusatz einer Spur Pyridin.

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.10′	— 7,64°	— 89,54°
— h.20′	— 7,64°	— 89,54°
— h.30′	— 7,52°	— 88,18°
— h.40′	— 7,46°	— 87,48°
	durch Essigsäure eben	angesäuert
— h.50′	— 5,92°	— 69,38°
1 h.—′	— 5,20°	— 60,94°
1 h.10′	— 4,92°	— 57,66°
1 h.20′	— 4,80°	— 56,26°
2 h.—′	— 4,62°	— 54,15°
3 h.30′	— 4,40°	— 51,57°
4 h.45′	— 4,24°	— 49,69°
23 h.30′	— 3,58°	— 41,69°
30 h.20′	— 3,46°	— 40,45°

Weitere Versuche mit etwa 4%igen eben angesäuerten Lösungen gaben die Endwerthe — 31,83° und — 40,69°.

3. Polarisationen in Pyridinlösung.

Die Anfangsdrehung stimmt mit derjenigen in wässeriger Lösung nahezu überein, sie geht so langsam zurück, dass sich die Enddrehung bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestimmen lässt. Das anfängliche geringe Ansteigen der Linksdrehung scheint nicht auf Beobachtungsfehlern zu beruhen, es findet sich auch beim β-Hydrazon, sowie dessen Phenylhydrazin- und Pyridinverbindungen wieder.

0,9058 g. Schmelzp. 160° (Behrend).

Zeit	α	[α]D
— h.12′	— 5,77°	— 79,68°
— h.22′	— 5,88°	— 81,14°
— h.32′	— 5,92°	— 81,69°
1 h.12′	— 5,92°	— 81,69°
15 h.30′	— 5,72°	— 78,94°
24 h.—′	— 5,48°	— 75,62°
39 h.—′	— 5,42°	— 74,80°
65 h.—′	— 5,22°	— 73,04°
118 h.—′	— 4,82°	— 66,52°
135 h.—′	— 4,72°	— 65,14°

1.0725 g. Schmelzp. 155—157° (Lohr).

Zeit	α	[α]D
— h.10′	— 7,50°	— 87,42°
— h.35′	— 7,60°	— 88,58°
1 h.35′	— 7,60°	— 88,58°
2 h.35′	— 7,50°	— 87,42°
20 h.35′	— 6,80°	— 79,25°
44 h.—′	— 6,30°	— 73,43°
92 h.—′	— 5,00°	— 58,28°
144 h.—′	— 3,20°	— 37,20°

Verbindung von zwei Molekeln Glucose-β-phenylhydrazon mit einer Molekel Phenylhydrazin. Schmelzp. 106—107°.

Das β-Phenylhydrazon wurde niemals direct, sondern stets aus einer der Phenylhydrazinverbindungen oder der Pyridinverbindung erhalten. Deshalb sollen diese zuerst beschrieben werden.

Die Darstellung der bei 106—107° schmelzenden Verbindung ist bereits in der vorläufigen Mittheilung beschrieben. Am sichersten und einfachsten erhält man sie, wenn man 3 g Glucose in $1^1/_2$ g siedendem Wasser löst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm absuluten Alkohols klar vermischt

und bis zum nächsten Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt. Alsdann leitet man durch Reiben der Gefäßwände oder Impfen die Krystallisation ein. Nach eintägigem Stehen am besten im Eisschrank ist alles zu einem Filz feiner Nädelchen erstarrt, welcher abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und dann mit Aether gewaschen wird. Die Krystallisation beginnt frühestens nach 6—8stündigem Stehen, früher hinzugebrachte Impfkrystalle lösen sich auf, ohne Krystallisation zu bewirken. In der Kälte verläuft die Reaction noch viel langsamer, es ist daher nicht zweckmässig, die Lösung zu früh in den Eisschrank zu bringen. Man kann auf diese Weise natürlich beliebig grosse Mengen von Glucose auf einmal verarbeiten. Bei Anwendung eines geringeren Ueberschusses von Phenylhydrazin erhält man schlechtere Ausbeuten und weniger reine Producte. Bemerkenswerth ist, dass Zusatz schon sehr geringer Mengen von Ammoniak die Reaction auffällig verzögert, so dass dann aus den Lösungen statt des Hydrazons reine Glucose auskrystallisirt.

Die Ausbeuten betragen 1,6 bis 2,8 g, im Mittel 2,35 g. Durch Einengen der Mutterlaugen im Vacuum über Schwefelsäure gewinnt man noch weitere Krystallisationen, welche zuweilen aus den reinen bei 106—107° schmelzenden Nadeln bestehen. Oft aber stellen sie Gemische dar, in einzelnen Fällen bestanden sie fast ganz aus der bei 86—87° schmelzenden Verbindung von einer Molekel β-Hydrazon mit einer Molekel Phenylhydrazin. Einmal wurden sogar als erste Krystallisation 3.1 g der bei 86—87° schmelzenden Prismen gewonnen. Am besten führt man die Mutterlaugenproducte nach dem Waschen mit Aether in die Pyridinverbindung des β-Hydrazons über.

Die bei 106—107° schmelzende Verbindung erhält man auch durch Behandlung von fester α- oder β-Glucose mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung. Oft aber ent-

stehen statt dessen die bei 87° schmelzenden Prismen. Auffällig ist dabei erstens, dass nur sehr selten Gemische der beiden Körper auskrystallisiren und zweitens, dass oft aus verdünnteren alkoholischen Lösungen, welche im Verhältniss zur Glucose gleich viel Phenylhydrazin oder selbst weniger enthalten, die an Phenylhydrazin reicheren Prismen sich abscheiden, während concentrirtere Lösungen die an Phenylhydrazin ärmeren Nadeln ergeben. obgleich beide Verbindungen durch Alkohol zerlegt werden. Erst bei Anwendung von sehr viel überschüssigem Phenylhydrazin (5 Molekeln auf eine Molekel Glucose) in 20prozentiger Lösung erhält man sicher die Prismen. Gleichgültig ist es, ob α- oder β-Glucose verwendet wird; Ammoniak verzögert die Reaction sehr stark.

3 g feingepulverte α-Glucose wurden mit 6 g Phenylhydrazin angerührt, nach einer Stunde mit 20 ccm Alkohol 8 Stunden und am nächsten Tage 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Jetzt war alles zu einem Brei von feinen Nädelchen erstarrt, die, mit Alkohol und Aether gewaschen, 2,85 g wogen und nach geringem Sintern bei 105—107° schmolzen. Beim Digeriren mit 50 ccm absolutem Alkohol bei 45° ging alles leicht in Lösung, danach konnte das Präparat, wie ein Controllversuch zeigte, höchstens 0,25 g Glucose enthalten. Bei 5 weiteren Versuchen mit gebeutelter α-Glucose wurde nach sechsstündigem Schütteln die unveränderte Glucose abfiltrirt; die Filtrate gaben im Eisschrank im Durchschnitt je 2,5 g Nadeln vom Schmelzp. 106—107°.

Bei einem anderen Versuche mit gebeutelter α-Glucose wurden dem Alkohol 1,5 ccm Wasser zugesetzt. Jetzt war nach achtstündigem Schütteln alles bis auf Spuren gelöst. Das Filtrat gab 1,42 g Nadeln vom Schmelzp. 105—107°. Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen im Vacuum über Schwefelsäure noch 0,9 g bei 105—106° schmelzender Nadeln gewonnen.

Wurden statt 6 g Phenylhydrazin nur 3 g verwendet,

so musste das Schütteln länger fortgesetzt werden und die Lösungen erstarrten zu einem unbeweglichen Filz von Nadeln, wenn noch viel unveränderte Glucose vorhanden war.

Die verzögernde Wirkung des Ammoniaks zeigen folgende Versuche.

3 g feingepulverte Glucose, 3 g Phenylhydrazin, 25 ccm Alkohol und einige Tropfen 24 procentigen Ammoniaks wurden an 2 Tagen 10 bez. 5 Stunden geschüttelt. Nach zwei weiteren Tagen wurden 2,3 g reine Glucose abfiltrirt, aus dem Filtrate krystallisirte nichts aus. 3 g feingepulverte Glucose, 3 g Phenylhydrazin, 20 ccm Alkohol, $1^1/_2$ ccm Wasser und 1 Tropfen 24prozentiges Ammoniak wurden an 4 Tagen im Ganzen 34 Stunden geschüttelt. Nach 6 Tagen waren 2 g Glucose ungelöst, Hydrazon krystallisirte nicht aus.

Bei den weiteren Versuchen wurde je 1 g gebeutelte Glucose mit 2 g Phenylhydrazin verrieben. Das anfangs dünnflüssige Gemisch wurde bei öfterem Umrühren dickflüssiger und erstarrte nach 1 bis 3 Stunden zu einer wachsartigen Masse. Entweder alsbald nach dem Erstarren oder einige Stunden später wurde diese in Spähne zerschnitten und mit 15 ccm absoluten Alkohols geschüttelt. Meist war nach 15—20 Minuten alles bis auf einen pulverigen Rückstand von Glucose, 0,1 bis 0,35 g, gelöst, das Filtrat schied dann im Eisschrank entweder die bei 107° schmelzenden Nadeln oder die bei 87° schmelzenden Prismen ab. Zuweilen kam es auch vor, dass die Nadeln, niemals aber die Prismen fast vollständig ausfielen, bevor filtrirt werden konnte. Zu erwähnen ist noch, dass wenn wenig oder gar keine Glucose zurückblieb, aus dem Filtrate die Nadeln kamen, anderen Falls aber die Prismen. Von 4 auf einander folgenden Versuchen mit α-Glucose gaben drei 0,37 bis 0,72 g, im Mittel 0,58 g Prismen, einer 0,55 g Nadeln. Bei vier Versuchen mit β-Glucose wurden in 3 Fällen 0,65 bis 0,85 g, im Mittel

0,70 g Nadeln und einmal 1,05 g Prismen gewonnen. Eine Anzahl weiterer Versuche bestätigte das Ergebniss, dass sowohl α- wie β-Glucose bald die Nadeln, bald die Prismen liefert und nur in vereinzelten Fällen Gemische beider.

Die feinen, biegsamen, schneeweissen Nädelchen sind meist zu einem dichten Filz vereinigt, sie schmelzen bei 106—107°, nachdem einige Grade vorher schwaches Sintern eingetreten ist. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen sie Auslöschung parallel und senkrecht zur Längsrichtung, mit dieser fällt die Richtung grösster optischer Elasticität zusammen. In Wasser löst sich der Körper ziemlich leicht unter Zerfall in seine Bestandtheile. Die Lösungen geben mit Aceton oder Formaldehyd sofort starke Trübungen, während die Lösungen der freien Hydrazone unter diesen Umständen völlig klar bleiben.

Alkohol löst gleichfalls unter Dissociation, bei genügender Concentration bleibt reines β-Hydrazon zurück. Man darf daher nicht zu lange mit Alkohol auswaschen. In Aether, Benzol und Chloroform sind die Krystalle fast unlöslich. An der Luft färben sie sich allmählich bräunlich.

I. 0,1918 g	gaben	0,3884 CO_2	und	0,1204 H_2O.		
II. 0,1674 g	„	0,3378 CO_2	„	0,1091 H_2O.		
III. 0,2081 g	„	0,4275 CO_2	„	0,1468 H_2O.		
IV. 0,2490 g	„	0,5081 CO_2	„	0,1529 H_2O.		
V. 0,1937 g	„	0,3955 CO_2	„	0,1196 H_2O.		
VI. 0,2556 g	„	29,0 ccm feucht. Stickgas	bei 15°	u. 761 mm Druck.		
VII. 0,2247 g	„	25,0 „ „ „	„ 9°	„ 761 „ „		
VIII. 0,1838 g	„	21,5 „ „ „	„ 14°	„ 746 „ „		

Berechnet für $(C_{12}H_{18}N_2O_5)_2C_6H_8N_2$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C = 55,49	55,46	55,03	56,03	55,65	55,68	—	—	—
H = 6,85	7,07	7,31	7,91	6,89	6,92	—	—	—
N = 12,98	—	—	—	—	—	13,30	13.40	13,51.

Die specifische Anfangsdrehung in wässeriger Lösung betrug 10 Minuten nach dem Aufgeben des Wassers im Mittel 4,40°, berechnet für freies Hydrazon —5,28°;

sie ging — in Folge der Anwesenheit des basischen Phenylhydrazins sehr langsam — auf im Mittel — 48,20°, berechnet für freies Hydrazon — 57,82°.

Die entsprechenden Werthe des freien β-Hydrazons sind — 5,55° und — 53,74°.

Beobachtet wurden folgende Werthe in 2—4%igen Lösungen.

Zeit	$[\alpha]_D$	Zeit	$[\alpha]_D$
— h.10′	— 3,72°	—	—
— h.10′	— 4,18°	24 h.40′	— 49,49°
— h.10′	— 4,94°	116 h.—′	— 49,40°
— h.10′	— 3,94°	72 h.—′	— 48,55°
— h.10′	— 3,78°	68 h.—′	— 45,36°
— h.10′	— 3,62°	—	—
— h.10′	— 5,76°	—	—
— h.10′	— 4,27°	—	—
— h.10′	— 5,39°	—	—
Mittel	— 4,40°		— 48,20°

Essigsäure beschleunigt natürlich auch hier die Einstellung des Gleichgewichts; doch darf sie nur bis zur eben merklichen sauren Reaction zugesetzt werden, da sonst bald Trübung in Folge Osazonbildung eintritt. Für den Gang mag folgendes Beispiel dienen.

Subst. = 1,0786 g.

Zeit	α	$[\alpha]_D$	Temperatur
— h.20′	— 0,45°	— 5,22°	20°
— h.30′	— 0,58°	— 6,72°	20°
— h.40′	— 0,68°	— 7,88°	20°
— h.50′	— 0,70°	— 8,11°	20°
2 h.10′	— 0,78°	— 9,05°	20°
2 h.20′	Zusatz von Essigsäure		
2 h.25′	— 1,30°	— 15,07°	21°
2 h.35′	— 2.30°	— 26,66°	21°
3 h.—′	— 3.42°	— 39,64°	21°
3 h.30′	- 3,88°	— 44,98°	21°
4 h.—′	— 3,94°	— 45,63°	21°
6 h.30·	— 3,94°	— 45,63°	21°
8 h.45′	— 4,06°	— 47,06°	15°
23 h.30,	— 4,32°	— 50,06°	10°

In Pyridinlösung zeigt die Verbindung dasselbe Drehungsvermögen wie das freie β-Hydrazon, auch das anfängliche schwache Ansteigen der Linksdrehung wurde beobachtet.

	[α]D nach 10′	[α]D Maximum nach 1 Std. 50′	[α]D constant nach 8—9 Tagen
	— 9,28°	— 10,44°	+ 6,88°
Berechnet für freies β-Hydrazon	— 11,14°	— 12,53°	+ 7,66°
Beobachtet für β-Hydrazon	— 10,59°	— 12,15°	+ 7,51°.

Verbindung von 1 Mol. Glucose-β-Phenylhydrazon mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Schmelzp. 86—87°.

Die Bildung der bei 86—87° schmelzenden Prismen neben der an Phenylhydrazin ärmeren Verbindung ist bereits oben besprochen. Sicher erhält man sie bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Phenylhydrazin.

3 g gebeutelte Glucose werden mit 9 g Phenylhydrazin bis zur Erstarrung gerührt. Nach mehrstündigem Stehen wird die wachsartige Masse in Spähne geschnitten und mit 45 ccm absoluten Alkohols ¼ bis ½ Stunde geschüttelt, bis alles gelöst oder nur ein geringer pulveriger Rückstand von Glucose übrig ist. Die filtrirte Lösung scheidet im Eisschrank die Phenylhydrazinverbindung ab. Man wäscht die Krystalle mit möglichst wenig kaltem Alkohol und Aether und bringt sie dann sofort in den Exsiccator, da sie durch Alkohol zerlegt werden und sich auch an feuchter Luft bald unter Abgabe von Phenylhydrazin braun färben. Die Ausbeuten betragen 3,7 bis 4.2 g, im Mittel 4 g.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Glucose-β-phenylhydrazon oder dessen Pyridinverbindung in derselben Weise wie Glucose mit Phenylhydrazin und Alkohol behandelt; dagegen wird das α-Hydrazon in der Kälte

nicht oder jedenfalls nur äusserst langsam durch Phenylhydraziu verändert, obgleich es sich recht leicht darin löst.

Die Verbindung krystallisirt in ziemlich grossen, schneeweissen meist concentrisch gruppirten Prismen. Im Gegensatz zu den feinen biegsamen Nadeln vom Schmelzp. 107° sind sie spröde und zerbrechlich. Unter dem Mikroscop beobachtet man lang gestreckte, von parallelen Seiten begrenzte, unter Winkeln von 85° bez. 95° abgeschnittene Flächen. Die im stumpfen Winkel gelegene Auslöschungsrichtung bildet mit der Längsrichtung der Prismen einen Winkel von etwa 32°; sie fällt mit der Richtung der kleinsten optischen Elasticität zusammen. Die Krystalle sintern bei etwa 80° und schmelzen bei 85—87°.

In Wasser lösen sie sich leicht unter Abspaltung von Phenylhydrazin. die Lösung trübt sich sofort auf Zusatz von etwas Aceton oder Formaldehyd. Alkohol löst leicht, bei der Digestion mit wenig Alkohol werden zunächst die bei 107° schmelzenden an Phenylhydrazin ärmeren Nadeln gebildet, durch mehr Alkohol das freie β-Hydrazon. Beim Umkrystallisiren aus Pyridin entsteht die Pyridinverbindung des β-Hydrazons. In Aether ist die Verbindung fast unlöslich. Im Exsiccator über Schwefelsäure halten sich die Krystalle mehrere Tage ohne sich merklich zu färben oder an Gewicht abzunehmen. An feuchter Luft aber werden sie schon innerhalb weniger Stunden unter Gewichtsverlust gebräunt.

0,6592 g hatten nach 24 stündigem Stehen 0,0818 g = 12,4 % an Gewicht verloren, der Schmelzp. war auf 90—92° gestiegen, nach weiteren 24 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0,0923 = 14,00 %, der Schmelzp. lag bei 96—98°.

0,3214 g wurden mit etwas Alkohol übergossen und an der Luft stehen gelassen. Der Gewichtsverlust betrug nach einem Tage 21,97 %, nach 2 Tagen 26,26 %,

nach 3 Tagen 0,0874 $g = 27,19\,\%$. Der mit wenig Alkohol und Aether gewaschene Rückstand bestand aus parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschenden Nadeln, welche bei 100—122° unscharf schmolzen.

Der für 1 Mol. Phenylhydrazin berechnete Gewichtsverlust beträgt 28,6 %. Im ersteren Falle war hiernach im wesentlichen die an Phenylhydrazin ärmere Verbindung, im letzteren freies β-Hydrazon entstanden.

I. 0,2255 g gaben 0,4717 CO_2 und 0,1496 H_2O.
II. 0,1844 g „ 0,3860 „ „ 0,1355 „
III. 0,2271 g „ 28,5 ccm feuchtes Stickgas bei 10° und 738 mm Druck.
IV. 0,2414 g gaben 30,0 ccm feuchtes Stickgas bei 9° und 767 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2O_5 . C_6H_8N_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 57,07	57,05	57,09	—	—
H = 6,94	7,35	8,33	—	—
N = 14.84	—	—	14,60	15,10

Die anfängliche geringe Linksdrehung in wässeriger Lösung nimmt in Folge der verzögernden Wirkung des Phenylhydrazins nur langsam zu, säuert man mit Essigsäure eben an, so wird das Gleichgewicht schneller erreicht. Die für freies Hydrazon berechneten Endwerthe liegen niedriger als die beim β-Hydrazon beobachteten Werthe, während bei der phenylhydrazinärmeren Verbindung gerade das Gegentheil gefunden wurde.

$[\alpha]_D$ in etwa 4 %iger Lösung nach 10 Minuten	$[\alpha]_D$ nach 24 Stunden	Zeit	$[\alpha]_D$
— 2,02°	— 12,85°	95 Stunden	— 28,88°
— 2,30°	— 14,19°	70 „	— 28,14°
— 4,29°	— 16,78°	95 „	— 28,38°
— 3,92°	— 22,89°	48 „	— 29,48°
— 3,53°	—	44 „	— 29,00°
— 2,20°	— 28,23°	6 „	— 28.23° *
— 1,46°	— 27,17°	4 „ 30′	— 27,17° *
— 2,82° . . .	Mittel		— 28,45°
— 3,93° . . .	berechnet für freies Hydrazon		— 39,83°
— 5,55° . . .	gefunden für β-Hydrazon .		— 53,74°

* Bei Gegenwart von etwas Essigsäure.

In Pyridinlösung wurde auch hier anfangs eine schwache Zunahme der Linksdrehung, dann Uebergang in Rechtsdrehung beobachtet.

	$[\alpha]_D$ in etwa 4%iger Lösung nach 10′	$[\alpha]_D$ Maximum nach 4 Stunden	$[\alpha]_D$ nach 76 Stunden
Berechnet für freies Hydrazon	— 4,72°	— 7,35°	+ 1,89°
	— 6,61°	— 10,29°	+ 2,65°
beobachtet	— 10,59°	— 12,15°	+ 3,15°

In alkoholischer Lösung wurde ein ganz merkwürdiger Gang der Mutarotation beobachtet. Obwohl die Beobachtungsfehler wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in Alkohol ziemlich gross sind, ist die Erscheinung wohl nicht durch derartige Fehler zu erklären, da sie sich bei zwei Parallelversuchen in ganz gleicher Weise zeigte.

I. 0,5017 g			II. 0,4950 g		
Zeit	α	$[\alpha]_D$	Zeit	α	$[\alpha]_D$
—h.20′	+ 0,13°	+ 3,24°	—h.10′	+ 0,12°	+ 3,03°
—h.30′	± 0,00°	± 0,00°	—h.20′	— 0,12°	— 3,03°
—h.40′	— 0,10°	— 2,49°	—h.30′	— 0,16°	— 4,04°
—h.50′	— 0,12°	— 2,99°	—h.40′	— 0,18°	— 4,55°
1 Std. 10′	— 0,14°	— 3,49°	—h.50′	— 0,20°	— 5,05°
1 „ 20′	— 0,16°	— 3,99°	1h.—′	— 0,20°	— 5,05°
1 „ 30′	— 0,18°	— 4,99°	1h.10′	— 0,20°	— 5,05°
2 „ 30′	— 0,14°	— 3,49°	2h.10′	— 0,20°	— 5,05°
3 „ 30′	— 0,14°	— 3,49°	3h.10′	— 0,14°	— 3,54°
4 „ 30′	± 0,00°	± 0,00°			
21h.30′	+ 0,10°	+ 2,49°	19h.55′	+ 0,04°	+ 1,01°
26h.55′	± 0,00°	± 0,00°	25h.—′	— 0,06°	— 1,52°
46h.30′	— 0,36°	— 7,97°	45h.—′	— 0,40°	— 10,10°
70h.—′	— 0,48°	— 11,96°	74h.—′	— 0,72°	— 18,18°
76h.—′	— 0,60°	— 14,95°			
94h.—′	— 0,60°	— 14,95°	92h.—′	— 0,72°	— 18,18°

Es sei hier erwähnt, dass die bei 107° schmelzende Phenylhydrazinverbindung in 2%iger alkoholischer Lösung nach 20 Minuten $[\alpha]_D = -5,60°$, nach 1 Stunde 20 Minuten ein Maximum = — 9,17°, nach 27 Stunden ± 0,00° zeigte.

Pyridinverbindung des Glucose-β-phenylhydrazons.

$C_6H_{12}O_5 . N . NHC_6H_5 . C_5H_5N$. *Schmelzp. 100—101°.*

Die Pyridinverbindung des β-Hydrazons entsteht sowohl aus dem β-Hydrazon oder einer seiner Phenylhydrazinverbindungen als auch aus dem α-Hydrazon beim Umkrystallisiren aus Pyridin.

Zur Darstellung aus den bei 107° schmelzenden Nadeln löst man diese in der doppelten Menge heissen Pyridins. Entweder freiwillig oder jedenfalls beim Impfen beginnt die Krystallisation flacher Prismen oder Blättchen. Der grössere Theil krystallisirt innerhalb einiger Stunden aus, zur Erzielung möglichst grosser Ausbeuten lässt man am besten einige Tage stehen, sonst verdunstet man die Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit wenig kaltem Alkohol, wäscht mit Aether und krystallisirt nöthigenfalls nochmals aus wenig Pyridin.

Die Krystalle werden mit möglichst wenig Pyridin, dann mit wenig Alkohol ausgedeckt und mit Aether gewaschen.

An Erstproduct wurden 50—80% der angewandten Phenylhydrazinverbindung, bei Verarbeitung der Mutterlaugen bis zu 100% (berechnet 107,5%) erhalten.

Auch aus dem α-Hydrazon lässt sich die Verbindung gewinnen, nur muss man zur Vervollständigung der Umwandlung einige Zeit erwärmen.

0,9 g α-Hydrazon wurden mit 1,8 g Pyridin übergossen. Bei gelindem Erwärmen erstarrte alles zu einem festen Brei, vermuthlich der Pyridinverbindung des α-Hydrazons. Nach Zusatz von weiteren 0,9 g Pyridin fand in der Wärme völlige Lösung statt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle — 0,35 g — schmolzen unscharf zwischen 130 und 155°. Beim Digeriren mit wenig heissem Alkohol hinterblieb reines α-Hydrazon vom Schmelzp. 158—160°. Aus der Mutterlauge schied sich

beim Verdunsten des Pyridins die Pyridinverbindung des β-Hydrazons in den characteristischen Krystallen aus. Der Schmelzp. lag bei 97—99°.

2 g α-Hydrazon wurden in 8 g warmen Pyridins gelöst und etwa 5 Minuten gegen 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte zunächst nichts aus, beim freiwilligen Verdunsten schieden sich innerhalb einiger Tage 1,1 g der trapezförmigen Prismen vom Schmelzp. 99-100° ab. Die Bestimmung des Drehungsvermögens in Pyridinlösung — $[\alpha]_D$ anfangs — 9,86°, Enddrehung + 5,94°— zeigte, dass die Pyridinverbindung des β-Hydrazons vorlag.

Da die Pyridinverbindung sowohl aus dem α- wie dem β-Hydrazon entsteht, außerdem leicht zu reinigen ist, kann man sie benutzen, um aus Gemischen oder verunreinigten Mutterlaugenproducten reines Hydrazon zu gewinnen.

Am einfachsten und billigsten stellt man sie dar, indem man nach E. Fischer's Methode[1]) das Hydrazon darstellt und aus Pyridin krystallisirt.

20 g Glucose wurden in 10 ccm heissen Wassers gelöst, nach dem Erkalten mit 18 g Phenylhydrazin vermischt und mit Nadeln vom Schmelzp. 107° geimpft. Nach einem Tage war bereits fast alles krystallisirt. Nach 3 Tagen wurde die Masse mit 30 ccm Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Aether gewaschen. Aus dem Filtrat schied sich beim Hinzukommen des Aethers noch Hydrazon ab, welches mit der ersten Krystallisation vereinigt wurde. Im Ganzen wurden 26,4 g gewonnen.

21,4 g davon wurden in 33 g heissen Pyridins gelöst, 5 Minuten gegen 100° erwärmt, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit etwas Pyridin und Alkohol gedeckt und mit Aether gewaschen. Ausbeute 16,2 g. Schmelzp. 100—101°.

Die Mutterlauge wurde im Vacuum über Schwefel-

---

[1]) Ber. d. Deutsch-chem. Ges. 20. 824.

säure verdunstet. Der Rückstand lieferte aus wenig Pyridin umkrystallisirt noch 3,75 g reine Pyridinverbindung.

Man erhält also aus 20 g Glucose und 18 g Phenylhydrazin 24,6 g Pyridinverbindung; entsprechend 63,4 % der berechneten 38,8 g. Bei zwei weiteren Versuchen wurden aus 4 g Glucose 5,05 g = 65 % und aus 8 g Glucose 9,6 g = 61,7 % der berechneten Ausbeute gewonnen.

Die Pyridinverbindung krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten trapezförmigen Täfelchen. Zuweilen sind zwei Trapeze mit der längeren der parallelen Kanten aneinander gelagert, so dass eine sechsseitige Tafel entsteht. Der spitze Winkel beträgt etwa 62°. Die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zu den parallelen Kanten, die Richtung der kleinsten optischen Elasticität parallel zu denselben.

In Aether ist die Verbindung fast unlöslich, Wasser und Alkohol lösen unter Abspaltung von Pyridin. In der Lösung lässt sich das Pyridin durch den Geruch und durch Platinchlorwasserstoffsäure leicht nachweisen.

An der Luft färbt sich der Körper im Gegensatz zu den Phenylhydrazinverbingungen erst nach längerer Zeit gelblich.

Durch überschüssiges Phenylhydrazin wird er in die bei 86—87° schmelzende Phenylhydrazinverbindung verwandelt.

2 g wurden mit 6 g Phenylhydrazin bis zur Erstarrung zu einer wachsartigen Masse digerirt, die sich in 20 ccm Alkohol bis auf Spuren löste. Im Eisschrank kristallisirten 1,8 g der schief auslöschenden Prismen vom Schmelzp. 85—87° aus.

I. 0,1884 g gaben 0,4021 CO_2 und 0,1206 H_2O.
II. 0,2148 „ „ 0,4619 „ „ 0,1328 „
III. 0,2250 „ „ 0,4810 „ „ 0,1365 „
IV. 0,2299 „ „ 24,2 ccm feuchtes Stickgas bei 11,5° und 758,5 mm Druck.
V. 0,1895 g gaben 19,2 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 757,0 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden				
$C_{12}H_{18}N_2O_5 . C_5H_5N$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 58,39	58,21	58,78	58,30	—	—
H = 6,65	7,18	6,92	6,80	—	—
N = 12,06	—	—	—	12,50	11,88

Die Bestimmung des Drehungsvermögens in wässeriger Lösung gab folgende Zahlen:

I. 0,8150 g. (Behrend).

Zeit	α	$[\alpha]_D$
—h.23′	— 0,22°	— 3,38°
—h.33′	— 0,24°	— 3,68°
—h.43′	— 0,24°	— 3,68°
3h.25′	— 0,32°	— 4,91°
3h.46′	Spur Essigsäure hinzu	
3h.54′	— 0,88°	— 13,56°
4h.04′	— 1,16°	— 17,79°
4h.43′	— 2,04°	— 31,29°
5h.06′	— 2,34°	— 35,90°
19h.45′	— 2,40°	— 36,82°
27h.30′	— 2,27°	— 34,82°
43h.45′	— 2,10°	— 32,21°

II. 1,1096 g. (Lohr).

Zeit	α	$[\alpha]_D$
—h.25′	— 0,46°	— 5,18°
—h.35′	— 0,46°	— 5,18°
—h.45′	— 0,46°	— 5,18°
mit Essigsäure angesäuert		
—h.50′	— 3,00°	— 33,81°
—h.55′	— 3,60°	— 40,47°
—h.60′	— 3,64°	— 40,92°
2h.—′	— 3,00°	— 33,81°

Im Mittel betrug also $[\alpha]_D$ anfangs — 4,08, berechnet für freies Hydrazon — 5,26° (beobachtet für β-Hydrazon — 5,55°), die maximale Linksdrehung — 38,87°, berechnet für freies Hydrazon — 50,14° (beobachtet für β-Hydrazon — 53,74°).

In Pyridinlösung wurde auch hier anfangs schwaches Ansteigen der Linksdrehung beobachtet.

I. 0,9250 g (Behrend).

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.10′	— 0,73°	— 9,86°
— h.25′	— 0,76°	— 10,26°
3 h.20′	— 0,66°	— 8,92°
22 h.50′	— 0,26°	— 3,51°
27 h.20′	— 0,22°	— 2,97°
44 h.—′	+ 0,03°	+ 0,41°
52 h.—′	+ 0,19°	+ 2,57°
76 h.—′	+ 0,30°	+ 4,05°
94 h.—′	+ 0,44°	+ 5,94°
144 h.—′	+ 0,44°	+ 5,94°

II. 1,2470 g (Lohr).

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.10′	— 0,86°	— 8,60
— h.25′	— 0,96°	— 9,60
— h.40′	— 0,86°	— 8.60
1 h.40′	— 0,86°	— 8,60
2 h.40′	— 0,50°	— 5,00
5 h.40′	— 0,50°	— 5,00
22 h.40′	+ 0,40°	+ 4,00
30 h.40′	+ 0,40°	+ 4,00

Aus Versuch I berechnet sich für freies Hydrazon $[\alpha]_D$ nach 10 Minuten —12,67° (beobachtet am β-Hydrazon von demselben Beobachter —10,59°), maximale Linksdrehung —13,24° (gefunden —13,00°), maximale Rechtsdrehung +7,66° (gefunden 7,43°).

Glucose-β-phenylhydrazon.

Das freie Glucose-β-phenylhydrazon erhält man am besten durch Behandlung der Pyridinverbindung mit nicht zu viel absolutem Alkohol. Man rührt die, wenn derbere Krystalle vorliegen, am besten gepulverte Pyridinverbindung mit der 6—7fachen Menge absoluten Alkohols an, wobei sie nach einiger Zeit zu einer gallertartigen Masse aufquillt, welche den ganzen Alkohol aufsaugt. Im Verlaufe von einem bis zwei Tagen scheidet sich die Gallerte in eine klare Lösung und die am Boden liegenden Nädelchen des β-Hydrazons. Man wäscht diese mit Alkohol und Aether aus. Die Ausbeute beträgt etwa 60% der Pyridinverbindung oder 75—80% der berechneten Menge.

Die farblosen prismatischen Nädelchen zeigen zwischen gekreuzten Nicols Auslöschung parallel und senkrecht zur Längsrichtung; die grösste optische Elasticität liegt in der Längsrichtung. An der Luft halten sich die Krystalle sehr lange unverändert. Der Schmelzpunkt der reinsten Substanz liegt bei 140—141° (uncor.). Geringe Mengen von Verunreinigungen drücken ihn stark herunter, meist erhält man Präparate, welche bei 138—140° schmelzen. Die Verunreinigung kann aus eingeschlossener Pyridinverbindung bestehen oder aus etwas α-Hydrazon, welches durch Umlagerung entstanden ist. Im ersteren Falle kann man die Substanz reinigen, indem man sie in gepulvertem Zustande nochmals mit der 4—6fachen Menge absoluten Alkohols, dem man zur Vermeidung von

Umlagerung zweckmässig eine Spur Pyridin zusetzt, behandelt; die Verluste sind nur sehr gering.

Ist dagegen α-Hydrazon beigemengt, so lässt es sich durch Alkohol kaum entfernen, der Schmelzpunkt steigt bei der Behandlung damit nicht.

Auch aus der bei 107° schmelzenden Phenylhydrazinverbindung kann man das β-Hydrazon auf dieselbe Weise darstellen wie aus der Pyridinverbindung. Die Ausbeuten betragen 50% des Ausgangsmaterials oder 60% der berechneten Menge.

In kaltem Wasser ist das β-Hydrazon schwerer löslich als das α-Hydrazon, in kaltem Alkohol löst es sich recht schwer, in heissem aber beträchtlich leichter als das α-Hydrazon. In Aether ist es fast unlöslich. Pyridin löst es leicht, beim Verdunsten oder beim Erkalten der heissgesättigten Lösung krystallisirt die beschriebene Pyridinverbindung aus. Durch überschüssiges Phenylhydrazin wird es in die bei 87° schmelzende Phenylhydrazinverbindung übergeführt.

I. 0,2340 g gaben 0,4634 CO_2 und 0,1344 H_2O
II. 0,2127 g „ 0,4174 CO_2 „ 0,1266 H_2O
III. 0,1976 g „ 0,3850 CO_2 „ 0,1223 H_2O
I. 0,1952 g „ 17,5 ccm feuchtes Stickgas bei 13° u. 764 mm Druck
II. 0,2598 g „ 24,0 „ „ „ „ 14° „ 749 „ „
III. 0,2129 g „ 19,0 „ „ „ „ 14° „ 749 „ „

Berechnet für $C_6H_{12}O_5,N.NHC_6H_5$	Gefunden I.	II.	III.
C = 53,27	54,01	53,52	53,14
H = 6,73	6,44	6,69	6,69
N = 10,39	10,65	10,71	10,35

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens in wässeriger Lösung wurde zur Ermittelung der Anfangsdrehung eine Spur Pyridin zugesetzt. Der folgende Versuch zeigt den Einfluss des Alkali und später zugesetzter Essigsäure.

0,8015 g unter Zusatz einer Spur Pyridin zu 25 ccm gelöst

Zeit	α	[α]D
— h.35′	— 0,29°	— 4,52°
— h.45′	— 0,34°	— 5,30°
— h.55′	— 0,34°	— 5,30°
1 h.05′	— 0,30°	— 4,68°
1 h.10′	Spur Essigsäure hinzu	
1 h.15′	— 1,16°	— 18,10°
1 h.25′	— 2,10°	— 32,86°
1 h.35′	— 2,78°	— 43,37°
2 h.15′	— 3,36°	— 52,42°
5 h.25′	— 3,32°	— 51,79°
21 h.—′	— 2,86°	— 44,62°
29 h.30′	— 2,57°	— 40,29°
53 h.—′	— 2,40°	— 37,44°
112 h.—′	— 2,40°	— 37,44°

Bei zwei anderen Versuchen unter Zusatz von etwas Pyridin wurde gefunden

Substanz	α nach 20 Minuten	[α]D
1,0119 g	— 0,46°	— 5,68°
0,8954 g	— 0,46°	— 6,44°

Im Mittel beträgt also die Anfangsdrehung — 5,55°.

Zur Bestimmung der Enddrehung in rein wässeriger Lösung wurde der folgende Versuch ohne Zusatz von Pyridin oder Säure angestellt.

Substanz 1,1073 g.

Zeit	α	[α]D
— h.20′	— 1,22°	— 13,77°
1 h.55′	— 2,80°	— 31,61°
18 h.55′	— 4,76°	— 53,74°
43 h.55′	— 4,76°	— 53,74°

Da bei diesem Versuche der störende Einfluss von Alkali oder Säure ausgeschlossen war, darf man den Werth — 53,74° wohl als den dem Gleichgewicht zwischen den Hydrazonen in wässeriger Lösung bei etwa 19° am genauesten entsprechenden ansehen.

In Pyridinlösung wurden folgende Werthe gefunden.

I. 0,6733 g. (Behrend).

Zeit	α	[α]D
—h.10′	— 0,57°	— 10,59°
—h.20′	— 0,60°	— 11,14°
3h.25′	— 0,70°	— 13,00°
6h.20′	— 0,42°	— 7,80°
21h.—′	— 0,18°	— 3,34°
48h.—′	+ 0,02°	+ 0,37°
68h.—′	+ 0,17°	+ 3,15°
92h.—′	+ 0,22°	+ 4,09°
168h.—′	+ 0,36°	+ 6,69°
192h.—′	+ 0,40°	+ 7,43°
216h.—′	+ 0,32°	+ 5,94°
280h.—′	+ 0,31°	+ 5,76°

II. 1,0819 g. (Lohr).

Zeit	α	[α]D
—h.5′	— 0,70°	— 8,09°
1h.5′	— 0,95°	— 10,98°
3h.20′	— 0,62°	— 7,17°
5h.20′	— 0,56°	— 6,47°
21h.—′	— 0,34°	— 3,93°
31h.—′	± 0,00°	± 0,00°
49h.—′	+ 0,30°	+ 3,47°
70h.—′	+ 0,48°	+ 5,15°

III. 1,1230 g. (Lohr).

Zeit	α	[α]D
—h. 5′	— 0,88°	— 9,79°
—h.35′	— 1,08°	— 12,02°
1h.35′	— 1,12°	— 12,47°
19h. 5′	+ 0,50°	+ 5,57°
44h.—′	+ 0,74°	+ 7,79°
68h.—′	+ 0,56°	+ 6,68°
92h.—′	+ 0,56°	+ 6,68°

Die Versuche zeigen übereinstimmend das anfänglich geringe Ansteigen der Linksdrehung von $[\alpha]_D$ bis zu einem Maximum von im Mittel — 12,15°, dann den Uebergang zu Rechtsdrehung von im Maximum + 7,51° und dann wieder einen langsamen Rückgang. Letzterer könnte vielleicht schon auf eintretende Oxydation zurückgeführt werden, obgleich die Lösungen im geschlossenen Polarisationsrohre im Dunkeln aufbewahrt wurden. Auffällig ist die verschiedene Geschwindigkeit der Aenderung der Drehung. Wahrscheinlich ist die Ursache in katalytisch wirkenden Verunreinigungen des verwendeten Pyridins zu suchen.

Umwandlung der Hydrazone in einander.

Wenn man die nicht zu concentrirte Lösung der Hydrazone in Alkohol, welchem etwas Eisessig zugesetzt ist, bei Zimmertemperatur krystallisiren lässt, so scheidet sich reines α-Hydrazon aus. Man kann also auf diese Weise das β-Hydrazon in α-Hydrazon überführen. Das Gleichgewicht in der Lösung und die Löslichkeiten der beiden Hydrazone bedingen es, dass unter diesen Umständen die Lösung zuerst mit α-Hydrazon übersättigt ist. Voraussetzung ist nur, dass sich das Gleichgewicht in der Lösung und zwischen Lösung und Bodenkörper hinreichend schnell einstellen kann. Daher darf die Lösung nicht zu concentrirt sein, sie muss ferner etwas Säure enthalten, welche die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigt, und endlich darf die Temperatur nicht zu niedrig, zweckmässig etwa 20°, sein. Auch thut man gut, die Krystallisation rechtzeitig durch Impfen einzuleiten.

Ausser den in der vorläufigen Mittheilung beschriebenen Versuchen seien hier noch die folgenden angeführt.

1. Umwandlung der bei 107° schmelzenden Phenylhydrazinverbindung des β-Hydrazons in α-Hydrazon. Die Verbindung wurde in heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten einige Tropfen Eisessig zugesetzt, und nach dem Impfen mit α-Hydrazon bei Zimmertemperatur zur Krystallisation hingestellt.

Angewendete Substanz	Alkohol	nach	Auskrystallisirt Blättchen	Schmelzp.
1 g	15 ccm	3 Tagen	0,4 g	149—50°
7,3 g	110 „	3 „	2,7 g	155—56°
—	—	—	1,7 g	153—57°*
3,4 g	50 „	1 Tag	0,6 g	152—53°
1,6 g	15 „	1 „	0,6 g	159—60°

* Aus der Lauge beim Eindunsten im Exsiccator.

2. Umwandlung des β-Hydrazons in α-Hydrazon.

2 g β-Hydrazon, in 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig gelöst, gaben nach 1 Tag 1,1 g Blättchen vom Schmelzp. 155—156°.

0,8919 g davon wurden zu 25 ccm in Wasser unter Zusatz einer Spur Pyridin gelöst.

Zeit	α	$[\alpha]_D$
—h.15′	— 6,20°	— 86,80°
—h.35′	— 6,14°	— 85,96°
4h.50′	— 5,60°	— 78,40°
24h.—′	— 4,80°	— 67,20°

0,85 g β-Hydrazon gaben bei gleicher Behandlung nach 2 Tagen 0,35 g feine Blättchen vom Schmelzp. 151 bis 153°, welche in wässeriger Lösung nach einer approximativen Bestimmung $[\alpha]_D$ ca. — 80° zeigten.

Umwandlung des α-Hydrazons in β-Hydrazon.

Bei den früheren Versuchen wurden bei 105—106° schmelzende Nadeln erhalten, wenn das α-Hydrazon in der 16 fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und nach Zusatz von etwas Eisessig in den Eisschrank gebracht wurde. Ausser den in der vorläufigen Mittheilung verzeichneten Versuchen führten noch eine Reihe anderer zu demselben Ergebniss, z. B.

1 g α-Hydrazon gaben 0,25 Nadeln, Schmelzp. 106—107°, sintert oberhalb 100°.

3 g α-Hydrazon gaben 1,9 Nadeln, Schmelzp. 106—017°, sintert oberhalb 100°.

1,5 g α-Hydrazon gaben 0,5 Nadeln, Schmelzp. 106—107°, sintert oberhalb 100°.

Die Nadeln wurden für β-Hydrazon gehalten, da sie die gleichen Eigenschaften, wie die bei 106—107° schmelzende Phenylhydrazinverbindung des β-Hydrazons besassen, welche damals für freies β-Hydrazon gehalten wurde. In der That war eine Verwechslung leicht möglich; beide Präparate krystallisirten in feinen Nädelchen, welche bei 106—107° nach vorherigem Sintern

schmolzen, Auslöschung und Lage der optischen Elasticitätsaxen waren bei beiden gleich. Sie unterscheiden sich aber sofort dadurch, dass die Phenylhydrazinverbindung in wässeriger Lösung mit Aceton oder Formaldehyd eine ölige Fällung liefert, während die Lösung der aus α-Hydrazon erhaltenen Nadeln klar bleibt. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus freiem β-Hydrazon, welchem kleinere Mengen amorpher Knollen eines Gemisches der beiden Hydrazone beigemengt sind. Diese kleinen glasartigen Kügelchen sind aber in dem Filz von Nadeln schwer zu erkennen, zwischen gekreuzten Nicols verschwinden sie natürlich ganz.

Bei weiteren Versuchen wurden auch gelegentlich Gemische erhalten, welche deutlicher als solche erkennbar waren und höher und weniger scharf schmolzen.

Man erhält aber reines β-Hydrazon, wenn man die alkoholische Lösung des α-Hydrazons einige Zeit zum Sieden erhitzt und am besten ohne Zusatz von Eisessig sofort in den Eisschrank bringt.

1 g α-Hydrazon wurde mit 20 ccm Alkohol $^3/_4$ Stunden gekocht, schnell abgekühlt und 1 Tropfen Eisessig zugesetzt. Im Eisschrank krystallisirten nach dem Impfen mit β-Hydrazon bis zum anderen Morgen 0,45 g schön ausgebildete Nadeln vom Schmelzp. 136—138°. Diese wurden in 9 ccm heissen absoluten Alkohols gelöst, sofort nach der Lösung abgekühlt und nach Zusatz von 1 Tropfen Eisessig in den Eisschrank gebracht. Jetzt krystallisirten trotz Impfen mit β-Hydrazon 0,12 g eines Gemisches von Nadeln, Warzen und glasigen Kügelchen, welches ganz unscharf zwischen 133 und 150° schmolz.

1 g α-Hydrazon wurde $^3/_4$ Stunden mit 20 ccm Alkohol gekocht und wie oben weiter behandelt. Erhalten wurden 0,48 g Nadeln vom Schmelzp. 133—134°.

1 g α-Hydrazon wurde ebenso, nur ohne Zusatz von Eisessig, verarbeitet. Erhalten wurden 0.45 g Nadeln, welche bei 131° sinterten und bei 135° schmolzen.

0,6324 g der bei den beiden letzten Versuchen erhaltenen Nadeln wurden zu 25 ccm in Wasser unter Zusatz einer Spur Pyridin gelöst.

Zeit	α im 2 dm-Rohr	$[\alpha]_D$
— h.15′	— 0,22°	— 4,35°
— h.25′	— 0,24°	— 4,78°
— h.35′	— 0,24°	— 4,78°
— h.40′	Spur Essigsäure hinzu	
— h.43′	— 1,32°	— 26,07°
— h.48′	— 1,95°	— 38,51°
— h.56′	— 2,38°	— 47,01°
1 h.3′	— 2,45°	— 48,39°
1 h.8′	— 2,45°	— 48,39°
1 h.57′	— 2,32°	— 45,82°
4 h.27′	— 2,20°	— 43,45°

Hiernach lag also so gut wie reines β-Hydrazon vor, dessen Anfangsdrehung im Mittel bei 5,55° beobachtet wurde.

3 g α-Hydrazon wurden 1 Stunde mit 60 ccm Alkohol gekocht und ohne Zusatz von Eisessig wie oben weiter behandelt. Nach 2tägigem Stehen waren 1,5 g Nadeln vom Schmelzp. 136—137° auskrystallisirt.

Ein Controllversuch lieferte dasselbe Ergebniss.

Ein Gemisch dieser Nadeln mit reinem β-Hydrazon schmolz bei 137—140°. Die bei der Beschreibung des β-Hydrazons unter III mitgetheilte Analyse wurde mit diesem Präparate ausgeführt.

1,0760 g wurden zu 25 ccm in Pyridin gelöst und im 2 dm-Rohre polarisirt.

Zeit	α	$[\alpha]_D$
— h.10′	— 1,00°	— 11,60°
1 h.55′	— 1,04°	— 12,06°
5 h.40′	— 1,02°	— 11,83°
6 h.25′	— 1,00°	— 11,60°
7 h.40′	— 0,90°	— 10,44°
24 h.40′	— 0,14°	— 1,62°

Für reines β-Hydrazon wurde die maximale Linksdrehung zu — 12,15° bestimmt.

Kurz zusammengefasst ergeben „die Versuche also folgendes:

Löst man β-Hydrazon in heissem Alkohol, so krystallisirt aus der angesäuerten Lösung bei Zimmertemperatur nur α-Hydrazon.

Aus der nur kurze Zeit erhitzten Lösung von α- oder β-Hydrazon krystallisiren bei Gegenwart von Eisessig im Eisschrank Gemische aus.

Kocht man dagegen die Lösung von α-Hydrazon längere Zeit und lässt dann mit oder ohne Zusatz von Eisessig im Eisschrank krystallisiren, so erhält man reines β-Hydrazon.

Danach scheint sowohl bei 20°, wie auch bei etwa 0° α-Hydrazon der dem Gleichgewicht zwischen den beiden Hydrazonen in der Lösung und ihren Löslichkeiten entsprechende Bodenkörper zu sein. Bei Zimmertemperatur stellt sich nun in der angesäuerten Lösung das Gleichgewicht hinreichend schnell her, dass nur der normale Bodenkörper ausgeschieden wird.

In der Siedehitze wird aber offenbar das Gleichgewicht stark zu Gunsten des β-Hydrazons verschoben. Darauf deutet auch der Einfluss der Temperatur auf die Enddrehung in wässeriger Lösung. Bei 0° stellt sich nun das Gleichgewicht in der Lösung so langsam her, dass der dem bei hoher Temperatur erreichten Gleichgewicht und den Löslichkeiten bei 0° entsprechende Bodenkörper auskrystallisirt. War lange genug erhitzt, um das Gleichgewicht in der Siedehitze zu erreichen, so fällt bei 0° nur β-Hydrazon, anderenfalls aber das Gemisch der beiden Hydrazone aus.

Würde man das Gemisch oder reines β-Hydrazon lange genug bei 0° mit Alkohol behandeln, so würde voraussichtlich reines α-Hydrazon zurückbleiben.

Ein anderer Weg, das α-Hydrazon in β-Hydrazon zu verwandeln, wurde bereits weiter oben gezeigt. Man

krystallisirt das α-Hydrazon aus Pyridin um und zerlegt die erhaltene Pyridinverbindung des β-Hydrazons durch Alkohol.

Uebergang der linksdrehenden Hydrazone in ein rechtsdrehendes.

Die anfänglich linksdrehende Lösung des β-Hydrazons in Pyridin zeigt nach Eintritt des Gleichgewichts eine specifische Rechtsdrehung von im Mittel + 7,51°. Dass es sich dabei nicht um die Bildung der Pyridinverbindung handeln kann, ergiebt sich daraus, dass diese ebenfalls anfangs links dreht. Es ist also anzunehmen, dass in der Lösung ein rechtsdrehendes Hydrazon vorhanden ist.

Erhitzt man die Pyridinlösung einige Zeit, so wird das Gleichgewicht noch weiter zu Gunsten der rechtsdrehenden Verbindung verschoben. Da die stärkere Rechtsdrehung der erhitzten Lösungen nach dem Abkühlen allmählich wieder auf den auch in der Kälte erreichten Betrag zurückgeht, so scheint keine tiefer greifende Umwandlung, etwa in das Hydrazon eines anderen Zuckers, stattgefunden zu haben. Eine solche tritt aber ein, wenn man zu lange oder zu hoch erhitzt, man erhält dann andere Endwerthe für die Rechtsdrehung als die in der Kälte erreichten.

1,1390 g β-Hydrazon wurden in Pyridin gelöst, einige Minuten mässig erhitzt, und dann schnell abgekühlt und auf 25 ccm aufgefüllt. $[\alpha]_D$ betrug anfänglich — 5,49° und wurde nach 2 Tagen bei + 6,58° constant.

Der Rest der Lösung wurde einige Zeit stärker erwärmt und nach schnellem Abkühlen im 1 dm.-Rohr polarisirt.

Zeit nach Erkalten	α	$[\alpha]_D$
— h. 0′	+ 0,84°	+ 18,43°
6 Std.	+ 0,70°	+ 15,36°
22½ „	+ 0,47°	+ 10,31°
30½ „	+ 0,34°	+ 7,46°
46 „	+ 0,27°	+ 5,92°
94 „	+ 0,22°	+ 4,83°
118 „	+ 0,22°	+ 4,83°

1.2414 g β-Hydrazon wurden zu 25 ccm in Pyridin gelöst, ½ Stunde auf 80—85° erhitzt und nach schnellem Abkühlen im 2 dm.-Rohr polarisirt. Gefunden $[\alpha]_D = + 6{,}79°$.

Nach weiterem ¾ stündigem Erhitzen auf 80—85° wurde beobachtet:

Zeit nach dem Abkühlen	α	$[\alpha]_D$
0 Std.	+ 1,76°	+ 18,67°
4½ „	+ 1,57°	+ 16,66°
21 „	+ 1,36°	+ 14,43°
44½ „	+ 0,99°	+ 10,50°
69 „	+ 0,77°	+ 8,17°
96 „	+ 0,62°	+ 6,58°
117 „	+ 0,54°	+ 5,73°
125 „	+ 0,47°	+ 4,99°
140 „	+ 0,49°	+ 5,20°
164 „	+ 0,46°	+ 4,88°

α-Hydrazon wurde in etwa 5%iger Pyridinlösung ¾ Stunden auf 80—85° erhitzt; $[\alpha]_D = - 18{,}39°$.

Nach weiterem 1½ stündigem Erhitzen auf 80—85° wurde $[\alpha]_D = + 17{,}33°$ beobachtet. Nach 4 tägigem Stehen in der Kälte war die Drehung bei + 5,28° constant geworden. Der Gang der Mutarotation war genau wie beim vorigen Versuche.

Den Einfluss zu starken oder zu langen Erhitzens zeigen folgende Versuche:

α-Hydrazon wurde in etwa 5%iger Lösung ½ Stunde auf 100° erhitzt. Die specifische Drehung betrug nach dem Erkalten + 15,93°, ging innerhalb 20 Stunden auf + 10,08° zurück und stieg in den folgenden 6 Tagen auf + 25,21° um dann constant zu bleiben.

α-Hydrazon wurde in etwa 5% iger Lösung 3/4 Stunden auf 80—85° erhitzt. $[\alpha]_D = -61,8°$. Nach dreimal je 1 Stunde fortgesetztem Erhitzen auf 80—85° wurde $[\alpha]_D$ bei $-25,24°$, $+6,18°$ und $+21,84°$ beobachtet. Der letzte Werth blieb nach nochmaligem 1/4 stündigem Erhitzen constant. In der Kälte wurde nach 4 Tagen der constante Endwerth $+11,33$ erreicht. β-Hydrazon wurde in etwa 4% iger Pyridinlösung dreimal je 3/4 Stunden auf 80—85° erhitzt. $[\alpha]_D$ betrug zuerst $-3,68°$, dann $+8,32°$ und endlich $+18,65°$. Nach 4 Tagen Stehens in der Kälte war $[\alpha]_D$ bei $+14,11$ constant geworden.

Alle Versuche, die rechtsdrehende Verbindung durch Krystallisation der Hydrazone aus verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen zu isoliren, sind bisher erfolglos geblieben.

II. Ueber Trioxydihydromethyluracil;

von *Robert Behrend* und *Karl Beer.*

Das Trioxydihydromethyluracil

```
NH—CO
|   |  /OH
CO  C<
|   |  \OH
NH—C—OH
    |
   CH3
```

ist zuerst von Behrend und Grünewald[1]) durch Umsetzung von Dibromoxymethyluracil mit Kali in wässeriger Lösung dargestellt. Später gelang es Behrend, den Körper in fester Form durch Einengen der Lösung im Vacuum zu isoliren, und Beer hat ihn dann einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Er fand zunächst, dass die Verbindung in zwei verschiedenen Formen, α- und β-Trioxydihydromethyluracil, vorkommt, welche nicht nur verschiedene physikalische Eigenschaften haben, sondern sich auch beim Erhitzen verschieden verhalten. Behrend und Osten[2]) zeigten schliesslich, dass der Körper am bequemsten durch Oxydation von Aminomethyluracil mit Bromwasser bereitet werden kann und gaben eine genauere Beschreibung des Körpers. Insbesondere stellten sie die chemische Verschiedenheit der α- und β-Form durch Darstellung verschiedener Derivate sicher und ermittelten die Bedingungen, unter denen die beiden Formen in einander übergehen.

Zur Ergänzung sollen hier einige Angaben aus der Rostocker Inauguraldissertation von Beer nachgetragen werden.

---

[1]) Diese Annalen 323, 181.

[2]) Diese Annalen 343, 186.

Analysen des α-Trioxydihydromethyluracils:

I. 0,1710 g ergaben 0,1995 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
II. 0,1700 g „ 0,1995 g CO_2 „ 0,0842 g H_2O.
III. 0,1389 g „ 0,1600 g CO_2 „ 0,0676 g H_2O.
IV. 0,1785 g „ 0,1878 g CO_2 „ 0,0845 g H_2O.
IVa. 0,1740 g verloren bei 110° 0,0325 g H_2O.
IVb. 0,1878 g ergaben 23,25 ccm Stickgas bei 12° und 754,5 mm Druck.
V. 0,2895 g ergaben 0,3240 g CO_2 und 0,1400 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_8N_2O_5 + H_2O$.		Gefunden:				
		I	II.	III.	IV.	V.
2 H_2O	18,56	—	—	—	18,68	—
C	30,93	31,83	32,00	31,41	31,40	30,52
H	5,15	5,39	5,50	5,41	5,26	5,38
N	14,43	—	—	—	14,59	—

Analysen des β-Trioxydihydromethyluracils.

I. 0,4835 g verloren bei 105—100° 0,0885 g H_2O.
II. 0,1600 g „ „ 101° 0,0299 g H_2O.
0,1770 g ergaben 0,2025 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
0,1500 g „ 18,80 ccm Stickgas bei 17,5° u. 758 mm Druck.

Berechnet für $C_5H_8N_2O_5 + H_2O$.		Gefunden:	
		I.	II.
2 H_2O	18,56	18,30	18,69
C	30,93	—	31,20
H	5,15	—	4,95
N	14,43	—	14,47

Die Phenylhydrazinverbindung des β-Trioxydihydromethyluracils wurde auf die von Osten[3]) für die Gewinnung der α-Verbindung beschriebene Art bereitet.

Aus 1,9 g β-Trioxydihydromethyluracil wurden 2,1 g Phenylhydrazinverbindung erhalten. Die schwach gelblich gefärbten Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 124—126° unter Zersetzung. Bei Behandeln mit Alkali spalteten sie Phenylhydrazin ab, welches durch Ueberführung in das bei 152° schmelzende Benzaldehydphenylhydrazon identifirt wurde. Es liegt also kein Phenylhydrazon sondern ein nach der Gleichung

---

[3]) a. a. O.

$C_5H_8N_2O_5 + C_6H_8N_2 = C_{11}H_{14}N_4O_4 + H_2O$ entstandenes Hydrazid vor.

0,1250 g gaben 0,2235 CO_2 und 0,0625 H_2O.

0,1890 g „ 34,2 ccm feucht. Stickgas b. 19,5° u. 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_4O_4$	Gefunden
C = 49,62	48,76
H = 5,26	5,55
N = 21,06	20,50.

Acetoxalursaures Kali.

Das neutrale acetoxalursaure Kali wurde zuerst durch Oxydation der aus Dibromoxymethyluracil bereiteten Lösung von Trioxydihydromethyluracil bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat erhalten.

$$\begin{array}{l} NH-CO \\ | \quad\;\; | \;\; \diagup OH \\ CO \quad C < \\ | \quad\;\; | \;\; \diagdown OH \\ NH-C-OH \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} + O + KOH = \begin{array}{l} NH-CO \\ | \qquad\; | \\ CO \quad COOK \\ | \\ NH-CO \\ \qquad | \\ \quad\; CH_3 \end{array} + 2\,H_2O$$

6 g Dibromoxymethyluracil wurden unter Beobachtung der von Behrend und Grünewald[4]) angegebenen Vorsichtsmassregeln in Kalilauge gelöst und bei etwa 23° mit einer Lösung von 2,1 g Kaliumpermanganat und 2,7 g Kaliumbicarbonat in 50—60 g Wasser oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation (etwa $1^1/_2$ Stunden) wurde der Braunstein mittels eines Pukallfilters abgesaugt. Die Lösung (etwa 150 ccm) schied innerhalb 48 Stunden 0,7 g neutrales acetoxalursaures Kali in nadelförmigen Krystallen ab, welche sich bei 214—216° unter Braunfärbung zersetzen.

Aus dem auf 12 ccm eingedampften Filtrate schieden sich Krystalle ab, denen heisser Alkohol 0,11 g Acetylharnstoff vom Schmelzp. 212—214° entzog.

---

[4]) Diese Annalen 323, 196.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0,6 g neutrales acetoxalursaures Kali vom Schmelzp. 214—216° gewonnen.

Bei einem dritten Versuche wurde das Filtrat vom Braunstein mit Salzsäure angesäuert. Bereits nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung von saurem acetoxalursaurem Kali. Die nach 6 Stunden abgesaugten Krystalle wogen 1,07 g, der Zersetzungspunkt lag bei 201—203°.

Das neutrale acetoxalursaure Kali krystallisirt mit zwei Molekeln Wasser, welche im Exsiccator neben Chlorcalcium nicht entweichen, wohl aber neben concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 120°. An der Luft wird das Krystallwasser vollständig wieder aufgenommen, selbst im Chlorcalciumexsiccator nimmt das entwässerte Salz schnell an Gewicht zu.

I. 0,2280 g verloren bei 120° 0,0820 g.
II. 0,1630 g „ „ 120° 0,0245 g u. gaben 0,0570 K_2SO_4.
III. 0,1945 g „ im Vacuum über Schwefelsäure 0,0282 g und gaben 0,0670 K_2SO_4.

Berechnet für $C_5H_5N_2O_5K + 2 H_2O$	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H_2O = 14,52	14,35	15,08	14,50
K = 15,78	—	15,71	15,47

0,1775 g wasserfreie Substanz gaben 0,1830 CO_2 und 0,0420 H_2O.
0,1815 g „ „ „ 20,25 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_5H_5N_2O_5K$,	Gefunden
C = 28.30	28,12
H = 2,36	2,68
N = 13,21	13,29

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes scheidet nicht die freie Säure, sondern saures acetoxalursaures Kali ab. Aus 0,2 g wurden 0,1 g saures Salz vom Schmelzp. 201° gewonnen.

Die Analyse des sauren acetoxalursauren Kali gab folgende Zahlen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 150° kein Wasser.

0,1847 g gaben 0,0417 K_2SO_4.
0,1875 g „ 0,2185 CO_2 und 0,0485 H_2O.
0,1865 g „ 16,75 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

Berechnet für $C_5H_5N_2O_5K + C_5H_6N_2O_5$	Gefunden
K = 10,13	10,14
C = 31,09	31,08
H = 2,85	2,87
N = 14,50	14,39

Suspendirt man das saure Salz in Wasser und setzt Kaliumbicarbonat hinzu, so löst es sich unter Kohlensäureentwicklung und gleich darauf scheidet sich das neutrale Salz ab. Aus 1 g saurem Salz wurden 0,5 g neutrales vom Schmelzp. 212—214° gewonnen.

0,1685 g entwässertes Salz gaben 0,0680 g K_2SO_4, entsprechend 18,12% Kalium, berechnet 18,45%.

Dass das acetoxalursaure Kali beim Erhitzen mit Wasser oder Kali ausschliesslich Acetylharnstoff und Oxalsäure, nicht aber Oxalursäure und Essigsäure giebt, ist bereits von Offe[5]) mitgetheilt.

Das acetoxalursaure Kali wurde auch durch Oxydation vom reinen α- und β-Trioxydihydromethyluracil bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat dargestellt. Die Versuchsbedingungen hat Osten[6]), welcher die Versuche wiederholte, beschrieben.

2 g α-Trioxydihydromethyluracil gaben 0,57 g saures acetoxalursaures Kali vom Schmelzp. 199—200°.

0,1520 g* gaben 0,0325 K_2SO_4 entsprechend 9,60% Kalium
0,1550 g* „ 0,0345 K_2SO_4 „ 9,99% „
Berechnet sind 10,13% Kalium.

2 g β-Trioxydihydromethyluracil gaben 0,6 g saures acetoxalursaures Kali vom Zersetzungspunkt 198—200°.

0,1560 g* gaben 0,0335 g K_2SO_4 entsprechend 9,64% Kalium.
* Über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

---

5) Diese Annalen 353, 273.
6) a. a. O.

C-Acetallantursäure.

Beim Erhitzen auf 105—110° verliert das α-Trioxydihydromethyluracil zwei Molekeln Wasser und geht in ein gelbes Pulver über, welches sich bei 140—145° zersetzt, in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich ist, sich aber in concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure und in Alkalien leicht löst. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte weder acetoxalursaures noch oxalursaures Kali oder Acetylharnstoff aufgefunden werden. Durch Chromsäure wurde der Körper selbst in der Wärme kaum angegriffen.

β-Trioxydihydromethyluracil verliert bei 105—110° ebenfalls 2 Molekeln Wasser, geht dabei aber in die syrupförmige Acetallantursäure über.

```
NH—CO          NH—CO
|   |  /OH     |    |
CO  C<      =  CO   |        + H2O.
|   |  \OH     |    |
NH—C—OH        NH—C—OH
    |               |
    CH3             CO—CH3
```

Die Säure konnte nicht in krystallinischem Zustande gewonnen werden, sie entsteht auch, wenn man α- oder β-Trioxydihydromethyluracil in neutraler oder schwach alkalischer wässeriger Lösung einige Zeit erwärmt und dann im Exsiccator zur Trockene bringt. In Wasser löst sie sich leicht mit schwach saurer Reaction. Die Lösung färbt mit Ammoniak neutralisirte Eisenchloridlösung intensiv blau. Silbernitratlösung wird schon in der Kälte nach kurzer Zeit reducirt. Krystallisirbare Salze konnten nicht dargestellt werden, ebensowenig ein Ester durch Behandlung mit Alkali und Dimethylsulfat. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstand ein dunkelbraunes Harz.

Dagegen gelang die Darstellung eines krystallinischen Phenylhydrazons.

0,8 g β-Trioxydihydromethyluracil wurden bei 105° zur Gewichtsconstanz gebracht, der entstandene Syrup in Wasser gelöst und mit 0,45 g Phenylhydrazin allmählich unter Umrühren vermischt. Das Hydrazon schied sich als gelbe Krystallmasse ab, welche abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und mit Aether gewaschen wurde. Die gelblich gefärbten Krystalle bräunten sich bei 160° und schmolzen unter Zersetzung bei 219—220° Die Ausbeute betrug 0,62 g. In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist der Körper fast unlöslich, Kalilauge spaltet kein Phenylhydrazin ab.

0,1834 g gaben 0,2610 CO_2 und 0,0680 H_2O.
0,1480 g „ 27,60 ccm feucht. Stickgas bei 7° u. 767 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_3$	Gefunden
C = 53,23	53,86
H = 4,84	5,24
N = 22,58	22,73

Im Gegensatz zu den Trioxydihydromethyluracilen giebt die Acetallantursäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter keinen Umständen Acetoxalursäure oder Acetylharnstoff sondern stets nur Oxalursäure und Essigsäure.

1,4 g β-Trioxydihydromethyluracil wurden durch Erhitzen auf 110° in Acetallantursäure übergeführt, in 10 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 0,75 g Kaliumpermanganat (entsprechend 1 Atom Sauerstoff) und 0,95 g Kaliumbicarbonat in 30 ccm Wasser versetzt. Im Filtrat vom Braunstein konnte Oxalsäure nicht nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der neutralisirten Lösung auf 10 ccm schieden sich 0,32 g Krystalle vom Zersetzungspunkt 235—237° ab. Die Mutterlauge wurde im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Beim Auskochen beider Krystallisationen mit Alkohol ging kein Acetylharnstoff in Lösung, die zweite Krystallisation hinterliess beim Aufnehmen

mit wenig Wasser noch 0,05 g Krystalle vom Zersetzungspunkt 234—235°.

Die schwerlöslichen Krystalle erwiesen sich als oxalursaures Kali. Sie waren frei von Oxalsäure, gaben aber beim Erwärmen mit Chlorcalcium und Ammoniak oxalsauren Kalk. Beim Versetzen mit Salzsäure schieden sich die schwerlöslichen Knollen von Oxalursäure ab.

0,1205 g verloren bei 110° 0,0110 g und gaben 0,0550 K_2SO_4 entsprechend 9,13% H_2O und 20,507 Kalium; berechnet für $C_3H_3N_2O_4K + H_2O$ 9,57% H_2O und 20,79% Kalium.

Bei einem zweiten Versuch wurde dieselbe Menge Acetallantursäure ebenso oxydirt, das Filtrat vom Braunstein im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Auch hier entzog heisser Alkohol dem Rückstande keinen Acetylharnstoff, dagegen wurden 0,50 g oxalsäurefreies oxalursaures Kali vom Zersetzungspunkt 236—238° isolirt.

Bei der Oxydation der Acetallantursäure mit Chromsäure entsteht, wie auch Osten bestätigte, Parabansäure.

2 g β-Trioxydihydromethyluracil wurden in Acetallantursäure übergeführt und die Säure durch Zusatz einer Lösung von 0,8 g Chromsäure in 5 ccm Wasser in der Kälte oxydirt. Nach kurzem Stehen schieden sich aus der Lösung 0,6 g Parabansäure in Blättchen ab, die sich bei 235—237° zersetzten. Die Lauge und das Waschwasser gaben im Perforationsapparat von Partheil an Aether noch 0,16 g Parabansäure ab. Beide Krystallisationen wurden aus wenig Wasser umkrystallisirt und zeigten dann den Zersetzungspunkt 240°.

Mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt, gab die Lösung einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

0,1285 g gaben 0,1510 CO_2 und 0,0215 H_2O entsprechend 32,05% C und 1,86% H, während für $C_3H_2N_2O_3$ 31,58% C und 1,75% H berechnet werden.

III. Ueber das Molekulargewicht des Hexekontans;
von *Karl Struve.*

Hell und Hägele[1]) haben das Hexekontan durch Einwirkung von Kalium auf Myricyljodid dargestellt und seine Zusammensetzung als der Formel $C_{60}H_{122}$ entsprechend durch die Elementaranalyse ermittelt. Immerhin lag noch die Möglichkeit vor, dass bei der Reaction ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ entstanden war; die nach beiden Formeln berechneten Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff unterscheiden sich nur um 0,2%. Da sonach eine Bestätigung der Zusammensetzung dieses „längsten" Kohlenwasserstoffs wünschenswerth erschien, wurde das Molekulargewicht nach der Siedemethode bestimmt. Das Hexekontan wurde nach den Angaben von Hell und Hägele dargestellt; es erwies sich als zweckmässig, das Kalium nach der Vorschrift von Brühl[2]) in Staubform zu verwenden und während des Erhitzens von Zeit zu Zeit einige Tropfen Petroläther in das Kölbchen zu bringen, um die Luft möglichst auszuschliessen.

Aus 23,5 g Myricyljodid wurden 7 g des reinen Kohlenwasserstoffs erhalten, entsprechend 38,6% der berechneten Menge. Die Menge des abgespaltenen Jods betrug 58% der berechneten; das unveränderte Myricyljodid wurde durch Extraction des Rohproductes mit siedendem Petroläther in fast reinem Zustande zurückgewonnen. Der Kohlenwasserstoff schmolz bei 100—101° (uncorr.), Hell und Hägele fanden 101—102°, beim Umkrystallisiren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt unverändert.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 502.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3516.

Das Molekulargewicht wurde durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung des Benzols (Constante 26,7) nach der Methode von Landsberger ermittelt.

Benzol	Substanz	Erhöhung des Kochp.	Mol.-Gew.
19,60 g	0,8563	0,13°	897
32,00 g	0,8563	0,075°	953
19,46 g	0,7698	0,12°	860

Danach kommt also dem Hexekontan die Formel $C_{60}H_{122}$ zu, nach welcher das Molekulargewicht 843 berechnet ist.

IV. Ueber Dimethylglykolurile und β-Methylhydantoïn;
von *Emil Weitzner.*

Während α-Methylhydantoïn (I) durch Methylirung von Hydantoïn leicht dargestellt werden kann, ist das β-Methylhydantoïn (II) verhältnissmässig schwer zugänglich.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lll} & NH\text{—} & CH_2 \\ & \vert & \vert \\ & CO & \vert \\ & \vert & \vert \\ CH_3.N & \text{——} & CO \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{lll} CH_3.N & \text{——} & CH_2 \\ \vert & & \vert \\ CO & & \vert \\ \vert & & \vert \\ NH & \text{—} & CO \end{array}$$

Synthetische Versuche, zu denen grössere Mengen von β-Methylhydantoïn nöthig waren, gaben die Veranlassung, nach einer bequemen Darstellungsmethode des Körpers zu suchen. Eine solche konnte möglicherweise in der Spaltung von Dimethylglykoluril durch Salzsäure gefunden werden in Analogie der Darstellung von Hydantoïn aus Glykoluril nach Siemonsen.[1])

Franchimont und Klobbie[2]) haben Dimethylglykoluril durch Condensation von Glyoxal mit Methylharnstoff erhalten. Dabei können nun zwei isomere Körper entstehen.

$$2\begin{array}{l} NHCH_3 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} COH \\ \vert \\ COH \end{array} = \begin{array}{ccccc} CH_3.N & \text{—} & CH & \text{—} & N\text{—}CH_3 \\ \vert & & \vert & & \vert \\ CO & & \vert & & CO \\ \vert & & \vert & & \vert \\ NH & \text{—} & CH & \text{—} & NH \end{array} + 2\,H_2O$$

$$\text{oder} = \begin{array}{ccccc} CH_3.N & \text{——} & CH & \text{—} & NH \\ \vert & & \vert & & \vert \\ CO & & \vert & & CO \\ \vert & & \vert & & \vert \\ NH & \text{—} & CH & \text{—} & NCH_3 \end{array} + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Diese Annalen 333, 112.

[2]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 7, 19.

Auf das Vorliegen eines Gemisches deutete schon der von **Franchimont** und **Klobbie** beobachtete unscharfe Schmelzpunkt des Productes (210—260°), und es gelang in der That, dasselbe in einen in Wasser schwerer löslichen Körper vom Schmelzp. 285—287° und einen leichter löslichen bei 230—232° schmelzenden zu zerlegen, welche beide die Zusammensetzung des Dimethylglykolurils besassen.

Bei der Spaltung mit Salzsäure konnten beide Dimethylglykolurile α- oder β-Methylhydantoïn oder ein Gemisch beider liefern.

```
CH3.N——CH—N—CH3                      CH3.N——CH2   NHCH3
   |     |   |                           |     |       |
   CO    |   CO   + H2O  = ———————>      CO    |   +   CO
   |     |   |                           |     |       |
   NH————CH—NH              \            NH————CO      NH2
                             \
                              >
                              /
CH3.N——CH—NH                 /        CH3.N——CO      NH2
   |    |   |                            |     |       |
   CO   |   CO    + H2O  = ———————>      CO    |   +   CO
   |    |   |                            |     |       |
   NH———CH—N—CH3                         NH————CH2     NHCH3
```

Der Versuch ergab leider, dass aus beiden Dimethylglykolurilen dasselbe bei 116—120° schmelzende Gemisch der beiden Methylhydantoïne entsteht, welches sich nur schwierig und unter grossen Verlusten in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Da unter diesen Umständen an eine Verwerthung der Methode zur bequemen Darstellung von β-Methylhydantoïn nicht zu denken war, wurde in Anlehnung an die von **Harries** und **Weiss**[3]) beschriebene Synthese des Hydantoïns, aus salzsaurem Sarkosinaethylester und Kaliumcyanat Methylhydantoïnsäureester bereitet und dieser durch Eindampfen mit Salzsäure in β-Methylhydantoïn übergeführt.

Bedeutend einfacher lässt sich der Körper durch Eindampfen der aus salzsaurem Sarkosin und Kalium-

---

[3]) Diese Annalen **327**, 369.

cyanat erhaltenen Methylhydantoïnsäure mit Salzsäure gewinnen nach der von Andreasch[4]) für die Darstellung von Hydantoïn angegebenen Methode.

Darstellung der Dimethylglykolurile.

Franchimont und Klobbie liessen Glyoxal in wässeriger Lösung auf Methylharnstoff unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in der Kälte einwirken; nach einigen Wochen begann, begünstigt durch starke Kälte, die Krystallisation des Dimethylglykolurils.

Weit schneller gelangt man zum Ziel, wenn man in der Hitze arbeitet; alsdann lässt sich der Methylharnstoff auch durch den leicht zugänglichen Methylacetylharnstoff[5]) ersetzen.

Zur Darstellung des Glyoxals wird Paraldehyd in Portionen von 25 ccm unter den in diesen Annalen **289**, 3 angegebenen Vorsichtsmassregeln mit Salpetersäure oxydirt, der Inhalt einer Reihe von Cylindern auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdampft und zu 100 ccm auf je 100 ccm Paraldehyd mit Wasser verdünnt.

20 g Methylacetylharnstoff werden in 100 ccm heissen Wassers gelöst, 2 ccm 35procentige Salzsäure und dann 18 ccm Glyoxallösung zugegeben. Die Mischung wird bis zur beginnenden Gelbfärbung, welche nach einigen Minuten eintritt, über freier Flamme gekocht und dann auf dem Wasserbade zum zähen Syrup verdampft. Werden grössere als die angegebenen Mengen verarbeitet, so setzt man zweckmässig, wenn der grösste Theil des Wassers verdampft ist, noch $^1/_2$—1 ccm concentrirte Salzsäure zu. Der Verdampfungsrückstand scheidet beim Reiben mit dem Glasstabe Krystalle ab, welche durch Zusatz von absolutem Alkohol und Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Die Ausbeute

---

[4]) Monatshefte f. Chem. **22**, 811.

[5]) Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2725.

an Dimethylglykoluril beträgt 50—60% der berechneten, aus den Mutterlaugen scheiden sich bei längerem Stehen noch weitere Mengen aus. Den nicht mehr krystallisirenden Laugen lassen sich durch Extraction mit Aether im Partheil'schen Perforationsapparate geringe Mengen (1,6 g auf 20 g Methylacetylbarnstoff) eines bei 116 bis 120° schmelzenden Gemisches von α- und β-Methylhydantoïn entziehen, welches durch theilweise Spaltung der Dimethylglykolurile beim Eindampfen mit Salzsäure entstanden ist.

Der Schmelzpunkt des rohen Dimethylglykolurils lag bei 210—260°. Zur Trennung der beiden Isomeren wurden 15 g des Gemisches in 20 g heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisirten 6,2 g vom Schmelzp. 230—260°, die Lauge gab beim Eindampfen 5 g bei 216—236° schmelzender Substanz.

Die erste Fraction schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser constant bei 285—287°. Die Ausbeute betrug 2,2 g. Aus der zweiten Fraction wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren 1,5 g vom Schmelzp. 230—232° erhalten, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte.

Beide Isomeren krystallisirten in farblosen bis zu 2 cm langen Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von Wasser verwitterten. Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz verwendet.

Analyse der bei 285—287° schmelzenden Substanz:

I. 0,1143 g gaben 0,1770 CO_2 und 0,0605 H_2O.
II. 0,1404 g „ 27,7 ccm feuchtes Stickgas bei 7,5° und 768,5 mm Druck.

Analyse der bei 230—232° schmelzenden Substanz:

III. 0,1882 g gaben 0,2980 CO_2 und 0,1032 H_2O.
IV. 0,1666 g „ 0,2595 CO_2 „ 0,0879 H_2O.
V. 0,1425 g „ 40,4 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 762,8 mm Druck.
VI. 0,1360 g „ 36,6 ccm feuchtes Stickgas bei 22,5° und 761,5 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_{10}N_4O_2$	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 42,29	42,22	—	43,18	42,48	—	—
H = 5,92	5,98	—	6,14	5,92	—	—
N = 32,99	—	33,77	—	—	32,52	32,18

Spaltung der Dimethylglykolurile mit Salzsäure.

Gegen Salzsäure sind die Dimethylglykolurile beständiger als Glykoluril, zur vollständigen Spaltung ist daher längeres Kochen mit starker Säure und vollständiges Eindampfen nötig. Da beide Isomeren dasselbe bei 116—120° schmelzende Gemisch der beiden Methylhydantoïne geben, verwendet man zur Darstellung derselben das bei der Condensation entstehende Gemisch der Dimethylglykolurile.

14 g Dimethylglykoluril wurden mit 56 ccm 35 procentiger Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht und dann auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft. Nach dem Erkalten wurde die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstabe und Zusatz von Alkohol eingeleitet. Nach eintägigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und demselben durch öfteres Auskochen mit Benzol die Methylhydantoïne entzogen. Das Gemisch schmolz bei 116—120°; die Ausbeute betrug 7,5 g = 80% der berechneten.

0,1213 g gaben 0,1888 CO_2 und 0,0541 H_2O.
0,1205 g „ 25 ccm feuchtes Stickgas bei 11° u. 774 mm Druck.

Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$	Gefunden:
C = 42,05	42,45
H = 5,31	5,00
N = 24,61	25,19

Die Trennung der beiden Methylhydantoïne erwies sich als recht schwierig, da beide fast die gleiche Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zeigten. Auch fractionirte Fällung der Silbersalze führt nicht zum Ziel.

Wie nach den Untersuchungen von Siemonsen[6]) zu erwarten war, wird zwar nur das α-Methylhydantoïn durch Essigsäureanhydrid in eine gegen heisses Wasser beständige Acetylverbindung übergeführt, doch lässt sich das unveränderte β-Methylhydantoïn auch von dieser nur unter grossen Verlusten durch Krystallisation trennen.

Am besten bewährte sich noch das Umkrystallisiren des Gemisches der beiden Methylhydantoïne aus heissem Methylalkohol und mechanische Trennung der langen Spiesse des α-Methylhydantoïns von den grossen breiten Blättern der β-Verbindung.

Bei der ersten Auslese wurde so α-Methylhydantoïn vom Schmelzp. 175—180° und β-Methylhydantoïn vom Schmelzp. 140—150° gewonnen. Durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser wurden daraus die reinen Verbindungen erhalten.

β-Methylhydantoïn aus Sarkosin.

Salzsaures Sarkosin wurde nach der Vorschrift von Volhard[7]) bereitet. 13 g des rohen Salzes wurden fein zerrieben, mit 40 ccm absoluten Alkohols übergossen und in der Siedehitze bis zur völligen Lösung gut getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Einstellen in ein Kältegemisch krystallisirte der salzsaure Sarkosinäthylester alsbald aus. Das Gewicht der gut abgepressten und über Kalk getrockneten Substanz betrug 7 g, aus den Mutterlaugen wurden durch Eindunsten im Vacuum noch 4 g gewonnen; im Ganzen also 69% der berechneten Menge.

Als äquivalente Mengen vom salzsauren Sarkosinäthylester und frisch bereitetem Kaliumcyanat in concentrirter wässeriger Lösung vermischt wurden, krystallisirte

---

6) Diese Annalen 333, 129.

7) Diese Annalen 123, 261.

auch nach eintägigem Stehen kein Methylhydantoïnsäureester aus. Die Lösung wurde deshalb mit soviel 35 procentiger Salzsäure versetzt, dass sie 25 % Chlorwasserstoff enthielt, eben aufgekocht und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Dem Rückstande wurde das β-Methylhydantoïn durch Auskochen mit Benzol entzogen. Die Ausbeute an nahezu reinem, bei 152—156° schmelzendem Product betrug 50—60 % der berechneten.

Einfacher und in besserer Ausbeute erhält man das β-Methylhydantoïn, wenn man salzsaures Sarkosin in concentrirter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge von frisch dargestellten Kaliumcyanat vermischt, die Lösung durch Zusatz von concentrirtcr Salzsäure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 25 % bringt, aufkocht, dann auf dem Wasserbade eindampft und dem Rückstande das Methylhydantoïn durch kochendes Benzol entzieht. Die Ausbeute beträgt 70—75 % der berechneten.

(Geschlossen den 9. Juli 1908.)

Ueber Thiozonide, ein Beitrag zur Kenntniss des Schwefels und seiner ringförmigen Verbindungen;

von *Hugo Erdmann*.

I. Allgemeines.

Ringförmige Bindung von acht gleichen Atomen findet man beim Kohlenstoff[1]) und beim Arsen[2]):

$$\begin{array}{c} CH_2-CH=CH-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2-CH=CH-CH_2 \\ \text{Cyclooctadien} \end{array} \qquad \begin{array}{c} As=As-As=As \\ | \qquad\qquad | \\ As=As-As=As \\ \text{braunes Arsen;} \end{array}$$

aber auch der Phosphor in seiner rothen und der Schwefel in seinen gewöhnlichen gelben Modificationen ist der merkwürdigen Körperklasse der Achtringe zuzurechnen:

$$\begin{array}{c} P=P-P=P \\ | \qquad\quad | \\ P=P-P=P \\ \text{rother Phosphor} \end{array} \quad \begin{array}{c} S\equiv S\equiv S\equiv S \\ | \qquad\quad | \\ S\equiv S\equiv S\equiv S \\ \text{rhombischer Schwefel} \end{array} \quad \begin{array}{c} S=S=S=S \\ \| \qquad\quad \| \\ S=S=S=S \\ \text{monokliner Schwefel.} \end{array}$$

Alle diese Achtringe sind in der Wärme unbeständig; aber die Art und Weise, in der sie sich zersetzen, ist abhängig von der individuellen Natur des betreffenden Grundstoffes. Der Achtring kann in zwei Vierringe übergehen, die entweder beständig sind:

---

[1]) Willstätter und Veraguth, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905, 38, 1975; Harries, daselbst 1908, 41, 671.

[2]) Erdmann und Reppert, diese Annalen 1908, 361, 1.



P=P—P=P   P=P
| | = 2 | |
P=P—P=P   P=P

oder sich, wenigstens unter dem Einfluss molekularer Richtungskräfte weiter spalten:

As=As—As=As   As=As   As
| | = 2 | | = 4 ||| = 8 As_1;
As=As—As=As   As=As   As

der Achtring kann sich aber auch zu amorphen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen, gallertartigen oder gummiartigen Körpern polymerisiren. Derartige Producte liegen offenbar in dem plastischen Schwefel sowie im Dicyclooctadien und Polycyclooctadien[3]) vor; sie entstehen namentlich leicht bei Gegenwart von Säuren, sowie von Oxyden oder Halogeniden saurer Natur (Schwefeldioxyd, Fluorbor). Für den amorphen Schwefel ist die Abhängigkeit seiner Bildung von der Anwesenheit derartiger polymerisirender Zusätze namentlich durch Smith und Holmes[4]) nachgewiesen worden; den naheliegenden Schluss auf die Natur des amorphen Schwefels haben diese Autoren nicht gezogen.

Ein Achtring kann aber auch zerfallen unter Bildung kürzerer offener Ketten, die als Bruchstücke des Ringes aufzufassen sind; der Vorgang ist dann etwa vergleichbar der Bildung des Isoprens bei der trockenen Destillation des Kautschuks[5]). Trotz zahlreicher Arbeiten über die verschiedenen Phasen des Schwefels[6]) war bisher noch kein Anhaltspunkt dafür gewonnen worden, ob ein solcher Zerfall in kürzere Atomketten auch beim achtatomigen Schwefel stattfindet. Eine vollständige Theorie über die Vorgänge im flüssigen Schwefel muss,

---

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1905, 38, 1980 und 1908, 41, 676.

[4]) Zeitschrift f. physik. Chemie 1906, 54, 274.

[5]) Williams, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1860, 495; Tilden, daselbst 1882, 405.

[6]) Ausser den bereits angezogenen Arbeiten vergl. namentlich Smith, Holmes und Hall, Zeitschrift f. physik. Chemie 1905, 52, 602 sowie Hoffmann und Rothe, daselbst 1906, 55, 113.

wie Koppel[7]) ganz richtig hervorhebt, erst noch geschaffen werden.

Soviel steht freilich fest, dass der gewöhnliche Schwefel S_8 beim Erhitzen schliesslich in zweiatomigen Schwefeldampf S_2 übergeht; und auch das dürfte sich bei sorgfältigem Studium der Litteratur nicht mehr leugnen lassen, dass bei dieser Reaction ein intensiv gefärbtes, sehr reactionsfähiges, labiles Zwischenproduct entsteht. Scheidet sich doch erhitzter Schwefel beim Abkühlen auf 160° sogar in zwei durch einen deutlichen Meniskus von einander getrennte Flüssigkeiten verschiedenen specifischen Gewichts und verschiedener Farbe[8]). Smith und Holmes haben diese neue Modification des Schwefels, im Gegensatze zu S_8, als S_x bezeichnet[9]). Im Folgenden wird nun nachgewiesen werden, dass $x = 3$ ist, dass also die reactionsfähige, labile, dunkelfarbige Form des Schwefels ein Analogon des Ozons ist. Diese Schwefelform soll als Thiozon bezeichnet werden:

O=O=O	S=S=S
Ozon	Thiozon.

Das Thiozon in reinem Zustande zu erhalten, begegnet ebenso grossen oder vielleicht noch grösseren Schwierigkeiten, als sie beim Ozon auftreten. Sein Nachweis geschieht daher am besten durch Einwirkung auf *organische Verbindungen*[10]). Gerade die Temperatur

---

7) Naturwissenschaftl. Rundschau 1906, **21**, 817.

8) Vgl. Hoffmann und Rothe a. a. O., Seite 119, Figur 5.

9) Smith und Holmes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, **35**, 2992.

10) Die nachfolgend meist nur ganz auszugsweise mitgetheilten Ergebnisse gründen sich auf eine grössere Zahl von Versuchsreihen, welche von mir zu verschiedenen Zeiten und aus ganz verschiedenartigem Anlass angestellt wurden. Die Anfänge dieser Schwefelarbeiten reichen bis vor das Jahr 1890 zurück. Erst jetzt, wo die gemeinsame Ursache der bis dahin in vielen Punkten räthselhaften Erscheinungen erkannt worden ist, theile ich aus meinen Erfahrungen dasjenige mit, was von allgemeinerem Interesse ist.

von 160°, bei welcher der Schwefel in zwei von einander getrennten flüssigen Phasen auftritt, ist geeignet zur Durchführung sehr vieler anorganischer und namentlich organischer Schwefelreactionen. Es wird zu zeigen sein, dass bei diesen Reactionen der Schwefel zunächst und vornehmlich in der Form S_3 zur Einwirkung gelangt.

Durch die Arbeiten von Harries und seinen Mitarbeitern[11]) ist festgestellt worden, dass Ozon auf ungesättigte Verbindungen zunächst unter Bildung von Ozoniden oder Polyozoniden einwirkt, indem sich an jede doppelte Bindung ein Molekül Ozon anlagert nach dem Schema:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} + O{=}O{=}O \;=\; \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \begin{matrix} C - C \\ | \quad\;\; | \\ O{-}O{-}O \end{matrix} \!<\!\! \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$$

Durch Einwirkung von Schwefel bei etwa 160° auf ungesättigte organische Verbindungen erhält man in vollkommen analoger Weise *Thiozonide* oder *Polythiozonide:*

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} + S{=}S{=}S \;=\; \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \begin{matrix} C - C \\ | \quad\;\; | \\ S{-}S{-}S \end{matrix} \!<\!\! \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$$

Die so gebildeten Thiozonide und Polythiozonide unterliegen freilich in den meisten Fällen sehr leicht weiteren Veränderungen, was bei ihrer den Ozoniden analogen Constitution nicht Wunder nehmen kann. Nicht alle ungesättigten Verbindungen eignen sich daher gleich gut zum Studium dieser Reaction. Ganz besonders leicht scheinen sich Thiozonide zu bilden aus solchen Körpern, welche doppelt gebundenes Methylen in Endstellung enthalten, also nach dem Schema

---

11) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1904, 37, 839 ff.; 2708; daselbst 1905, 38, 1195; 1908, 41, 673.

$$CH_2{=}C\begin{matrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{matrix}$$

constituirt sind. Diese Gruppe befindet sich nun in dem Linalool, und zwar zweimal, wenn für diesen Alkohol die Limonenform[12])

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ CH_2{=}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{-}CH{=}CH_2 \\ | | \\ CH_3 CH_3 \end{array}$$

angenommen wird. Die Reaction ist daher am ausführlichsten beim Linalool und seinem Acetylester studirt worden.

II. Terpenabkömmlinge.

Thiozonid des Linalylacetats, $C_{12}H_{20}O_2S_3$.

$$\begin{array}{l} S \\ \diagup\ \ \diagdown \\ SS O{-}CO{-}CH_3 \\ || | \\ CH_2{-}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{-}CH{=}CH_2 \\ | | \\ CH_3 CH_3 \end{array}$$

---

[12]) Semmler, Die ätherischen Oele (Veit & Cie., Leipzig 1905) Band I, Seite 502. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche erklären sich am zwanglosesten unter der Annahme, dass das Linalool mit Schwefel in der Limonenform reagirt. Die Constitutionsformeln werden daher auf dieser Grundlage entwickelt werden. Es bedarf aber wohl keines besonderen Hinweises, dass sich auch aus der ursprünglich von Tiemann und Semmler (Ber. d. D. Chem. Ges. 1895, 28, 2131) aufgestellten Terpinolenform ganz ebenso gut ein Monothiozonid und ein Dithiozonid ableiten lässt. Diese kleine Unsicherheit, die gegenwärtig bezüglich der Linaloolformel noch herrscht, ist also für das Wesen der hier geschilderten neuen Körperklasse von keiner Bedeutung.

Bis 150° bleibt Schwefel nahezu vollkommen ohne Einwirkung auf Linalylacetat. Erst gegen 160°, d. h. bei der für die Bildung von Thiozon S_3 characteristischen Temperatur, beginnt plötzlich eine sehr lebhafte Einwirkung. Erhitzt man höher, so wird die Reaction unter spontaner Temperatursteigerung leicht sehr heftig und das gebildete Thiozonid fällt weiterer Zersetzung anheim. Namentlich bei Anwendung grösserer Materialmengen muss daher auf sorgfältige Einhaltung des richtigen Wärmegrades geachtet werden. Ein analysenreines Product erhält man nach folgender Vorschrift:

25 g reines Linalylacetat vom specifischen Gewicht 0,901 bei 19° (Siedepunkt 105—107° bei 13 mm) werden mit 12 g reiner Schwefelblüthe in einem Oelbade 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Zunächst bilden sich zwei Schichten, der unter dem wasserhellen Linalylacetat liegende geschmolzene Schwefel färbt sich röthlich und nun wallt die Flüssigkeit bald lebhaft auf, sodass das in Dampf verwandelte Linalylacetat durch einen Rückflusskühler zusammengehalten werden muss. Beide Schichten vereinigen sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche allmählich zähflüssig wird. Die Beendigung der Reaction erkennt man daran, dass beim Erkalten kein Schwefel mehr auskrystallisirt. Schwefelwasserstoff oder irgend ein anderes Gas entweicht dabei nicht, die Reactionsmasse stellt ein einheitliches Additionsproduct dar und zeigt die Zusammensetzung des Thiozonides $C_{12}H_{20}O_2S_3$.

0,2700 g Thiozonid gaben 0,4802 Kohlendioxyd und 0,1708 Wasser.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2S_3 = 290,1$	Gefunden
C	48,57	48,50
H	6,89	7,05

Bei einem anderen Versuche wurden 20 g Linalylacetat mit 9,8 g Schwefelblüthe[13]) mehrere Tage auf

[13]) Wendet man Schwefel in Form von aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem rhombischen Schwefel an, so dauert der Additions-

155° erhitzt. Durch das lange Erhitzen verflüchtigte sich trotz des Rückflusskühlers etwas Linalylacetat (Gewichtsabnahme 2,08 g) und dem entsprechend blieb etwas Schwefel ungelöst, der in Form eines einheitlichen Krystalls von rhombischem Querschnitt beim Erkalten wieder heraus kam. Die Zusammensetzung des flüssigen Reactionsproductes war aber wieder diejenige eines Monothiozonides.

Dieses Monothiozonid wird aus Linalylacetat auch dann erhalten, wenn der Schwefel in grossem Ueberschusse angewandt wird; das Acetyl schützt offenbar die benachbarte Doppelbindung vor der Einwirkung des Thiozonids S_3. Dies ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden; denn da das Linalool (siehe unten) sich ganz anders verhält, erschien der mit Linalylacetat erhaltene Befund zunächst überraschend. So wurden z. B. bei einem Versuch 20 g Linalylacetat mit 20 g Schwefel 8 Stunden lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Aus der erhaltenen Schmelze wurden durch mechanische Trennung von dem flüssigen Reactionsproduct nach dem Waschen mit Aether 9,5 g Schwefel unverändert wieder gewonnen. Wenn man die Löslichkeit des Schwefels in dem Aether vernachlässigte, hätte sich also der Schwefelgehalt des Reactionsproductes zu 34,5% berechnet, gegen 32,9% bei dem reinen Monothiozonid. In Wirklichkeit war aber noch etwas Schwefel in den Waschäther hineingegangen und das Reactionsproduct zeigte, trotz des grossen Schwefelüberschusses und des langen Erhitzens fast genau die Zusammensetzung des reinen Monothiozonides.

---

process viel länger und lässt sich kaum zu Ende führen. Ob das günstige Ergebnis auf die feine Vertheilung der Schwefelblüthe zu schieben ist, welche eine innige Mischung mit dem Linalylacetat ermöglicht, oder auf die condensirende Wirkung des auch der reinsten Schwefelblüthe in kleinen Mengen anhaftenden Schwefeldioxyds, wurde noch nicht untersucht.

0,2210 g gaben 0,3995 Kohlensäure und 0,1378 Wasser.

0,1745 g, in Baryumsulfat verwandelt, ergaben einen Gehalt von 33,10% Schwefel.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2S_3 = 290,1$	Gefunden
C	48,57	49,27
H	6,89	6,97
S	32,90	33,10

War somit bewiesen, dass das Linalylacetatmolekül nicht mehr als drei Atome Schwefel zu addiren vermag, so blieb noch die weitere Frage zu beantworten, ob diese drei Atome Schwefel wirklich gleichzeitig in Form von Thiozon S_3 aufgenommen werden, oder ob das Linalylacetat etwa zunächst nur ein, dann vielleicht zwei und erst in der Schlussreaction drei Schwefelatome addirt. Bei der letztgenannten Auffassung würde die hier als Thiozonid bezeichnete Verbindung als das Endglied einer ganzen Reihe von Schwefelungsprocessen erscheinen, deren Formulirung nach anderen Gesetzen erfolgen müsste. Diese Frage konnte dadurch entschieden werden, dass man eine kleine Menge von Schwefel auf überschüssiges Linalylacetat einwirken liess. Bei einem solchen Versuche mussten sich die niedrig geschwefelten Zwischenproducte zeigen, wenn solche überhaupt entstanden. Trotz häufiger Wiederholung derartiger Reactionen ist es aber nie gelungen, ein niedriger geschwefeltes Product als das Monothiozonid zu fassen.

So wurden z. B. bei einem Versuche 14,7 g Linalylacetat mit nur 2,5 g Schwefel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasserdampf gingen 8,1 g eines nur schwach gefärbten flüchtigen Oeles über, welches sich bei der fractionirten Destillation als im Wesentlichen aus unverändertem Linalylacetat bestehend erwies. Ein kleiner Theil freilich war bei der Wasserdampfdestillation zu freiem Linalool verseift worden. Es wären also höchstens 6,6 g, sicher nicht viel mehr als ein Drittel des ange-

wandten Linalylacetats in Reaction getreten und das entstandene Additionsproduct musste mindestens 27,4% Schwefel enthalten, während sich für einen Körper $C_{12}H_{20}O_2S$ nur 14,0% und für $C_{12}H_{20}O_2S_2$ doch immer nur 24,6% Schwefel berechnen. In der That war aber das Sammeln des unveränderten Linalylacetats aus einer grossen Menge übergegangenen Destillationswassers nicht ganz verlustlos verlaufen und das Reactionsproduct zeigte nach dem Trocknen durch einen warmen Kohlendioxydstrom sehr annähernd die Zusammensetzung des Monothiozonides $C_{12}H_{20}O_2S_3$.

I. 0,1942 g gaben 0,3478 Kohlendioxyd.[14])
II. 0,1540 g „ 0,2780 „ und 0,0900 Wasser.
III. 0,1143 g „ 0,2591 Baryumsulfat.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{12}H_{20}O_2S_3 = 290,1$	I.	II.	III.
C	48,57	48,84	49,22	—
H	6,89	—	6,54	—
S	32,90	—	—	30,96.

Diese Versuche berechtigen also zu dem Schlusse, dass der Schwefel auf Linalylacetat in der Form von Thiozon S_3 reagirt und dass das erste und einzige dabei entstehende Additionsproduct das Monothiozonid $C_{12}H_{20}O_2S_3$ ist.

Das Thiozonid des Linalylacetats bildet einen schwarzbraunen, ziemlich dickflüssigen Syrup von eigenthümlichem Geruche, unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, aber löslich in Essigäther und Nitrobenzol. An der Luft absorbirt es sehr leicht Sauerstoff und muss daher in wohlgefüllten, sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Das specifische Gewicht des frisch dargestellten Thiozonids, nach der Pyknometermethode bestimmt, betrug 1,133 bei 23°.

---

[14]) Die Wasserbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

Die *chemischen Eigenschaften* dieser Substanz sind höchst bemerkenswerth. Sie zeigt nämlich eine ganz eigenartige *amphotere* Natur, indem sie sowohl als Thiosäure als auch als Thiobase aufzutreten vermag. Als Thiosäure liefert sie Verbindungen mit Schwefelalkalimetall, wie sich sofort zeigt, wenn man sie mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelnatrium zusammen bringt. In reinem Weingeist so gut wie unlöslich, wird das Thiozonid von einer solchen weingeistigen Sulfidlösung in sehr reichlicher Menge mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen unter Bildung des entsprechenden Thiosalzes, des thiozonidsauren Natriums $C_{12}H_{20}O_2S_4Na_2$. Vermuthlich enthält dieses Thiosalz wieder, wie das Thiozon, ein vierwerthiges Schwefelatom in der durch das Schema

```
CH₂—S     SNa
|     \   /
|      S
|     /   \
—C——S      Na
 |
```

characterisirten Bindungsform. Rein konnte das Thiosalz bisher nicht erhalten werden. Beim Eingiessen seiner alkoholischen Lösung in Wasser zerlegt es sich rasch, indem Schwefelnatrium in Lösung geht, das Thiozonid sich aber in Form einer feinen Emulsion abscheidet.

Viel überraschender noch ist das Verhalten des Thiozonids gegen die Salze und die Sulfide von *Schwermetallen*. Mit den Chloriden von Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen werden in geeigneten Lösungsmitteln characteristische Niederschläge erhalten, welche freilich nicht leicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen sind. Besonders bemerkenswerth ist aber das Verhalten der *Edelmetallsalze* gegen das Thiozonid des Linalylacetats.

Zunächst wurde die *Goldverbindung* einem näheren Studium unterworfen. Als Ausgangsmaterial diente ein aus dem Schmelzfluss krystallisirtes Goldchlorid von der Zusammensetzung $HAuCl_4 + 2 H_2O$ und einem Goldgehalt von 51,17 %. Es war ohne Rückstand löslich in absolutem Aether sowie in Essigäther mit schön goldgelber Farbe. In verdünnter wässeriger Lösung bei 0° mit Schwefelwasserstoff gefällt, ergab es einen Niederschlag von schwarzem Schwefelgold, welcher abgesaugt, mit wenig Alkohol und Aether gewaschen und sofort im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des Sesquisulfides Au_2S_3 zeigte.

Versetzt man eine Lösung von Goldchlorid in Aether oder Essigäther mit einer gleichen Lösung des Thiozonids und lässt das Lösungsmittel verdunsten, so entweichen Ströme von Salzsäuregas und der meist etwas harzige, braune Rückstand stellt eine *Goldverbindung* des Thiozonids dar, unlöslich in Wasser und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in Essigäther mit goldgelber Farbe, leicht in ätherischen Oelen, sowie in Nitrobenzol. Wird eine kleine Menge der Goldverbindung z. B. auf einem Porzellantiegeldeckel auf freier Flamme erhitzt, so schmilzt sie zunächst zu einem schwarzen Oel. Beim höheren Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Verbreitung eines eigenthümlichen Kautschukgeruches und hinterlässt das Metall auf dem Porzellan in Gestalt eines *zusammenhängenden, schön glänzenden Goldüberzuges.* Analog verhalten sich die Lösungen der Verbindung in ätherischen Oelen und in Nitrobenzol: schreibt oder malt man mit diesen Lösungen auf Porzellan oder Glas, so hinterbleibt beim Erhitzen die braunschwarze Thiozonidgoldverbindung, dann tritt der kautschukartige Geruch auf und schliesslich erstrahlen die Schriftzüge in *reinem Goldglanz.*

Diese Reaction ist ganz characteristisch für Thio-

zonide; ich habe mich vergeblich bemüht, aus anderen organischen Schwefelverbindungen ähnliche Goldsalze zu erhalten. So wurde z. B. aus Zimmtsäureester ein schön krystallisirendes Sulfid erhalten, welches aus Alkohol in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 114° herauskam. Als aber Goldchlorid, aus 0,98 g reinem gefälltem Gold hergestellt, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, in eine warme Lösung von 1,04 g Zimmtsäureestersulfid in 30 ccm absolutem Alkohol eingegossen wurde, fand gar keine Einwirkung statt. Beim Erkalten kam das Sulfid unverändert heraus. Versetzte man dagegen die warme Mischlösung mit Ammoniak, so fiel freilich das Gold in gelben Flocken heraus, die aber keine organische Schwefelverbindung waren, sondern lediglich aus Knallgold bestanden.

Es wurde nun versucht, die Zusammensetzung der Thiozonidgoldverbindung dadurch zu bestimmen, dass äquimolekulare Lösungen von Goldchlorid und von dem Thiozonid des Linalylacetats in Essigäther (MV = 10000) mit einander titrirt wurden. Ein Molekül Goldchlorid scheint drei Moleküle Thiozonid zu verbrauchen; eine glatte Endreaction konnte aber nicht erhalten werden, weil das Reactionsproduct im Essigäther nicht unlöslich ist. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Existenz der Goldverbindung des Thiozonids vollkommen sicher zu stellen und muss die Frage nach ihrer molekularen Zusammensetzung vorläufig noch offen lassen.

Um dem Einwande zu begegnen, dass die unter stürmischer Salzsäureentwicklung verlaufende Einwirkung von Goldchlorid auf das Thiozonid ihre Ursache in einer Abspaltung von Schwefelwasserstoff habe, welcher das Goldchlorid in Schwefelgold verwandle, bin ich bei den folgenden Versuchen von fertigem Schwefelgold ausgegangen. 0,2385 g Schwefelgold wurden mit 10 ccm einer Lösung des Thiozonids in Essigäther über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage noch drei Stunden

im Thermostaten bei 26° geschüttelt. Die braunrothe Färbung der Lösung ging dabei in ein *reines Goldgelb* über und das klare Filtrat hinterliess beim Abdampfen und Glühen 0,0067 g Gold. Es war also Schwefelgold in eine organische, in Essigäther nicht mehr unlösliche Verbindung umgewandelt worden und zwar war die Einwirkung erheblicher, als es nach dem Gewichte des in der Lösung enthaltenen Goldes den Anschein haben könnte. Der Rückstand, obwohl nicht ganz verlustlos gesammelt, wog nämlich nach dem Auswaschen und Trocknen 0,3413 g; obwohl Gold in Lösung gegangen war, hatte das Schwefelgold an Gewicht nicht abgenommen, sondern es war eine beträchtliche *Gewichtsvermehrung* eingetreten. Ein erheblicher Theil des entstandenen Thiozonidgoldsalzes befand sich also (neben unverändertem Schwefelgold) im ungelösten Rückstande, wie schon aus dem beim Erhitzen dieses Rückstandes auftretenden eigenartigen Kautschukgeruch geschlossen werden konnte.

Bei einem neuen Versuche wurden 0,391 g Schwefelgold mit 10 ccm Thiozonid zwei Stunden im Oelbade auf 160° erwärmt. Das Schwefelgold nahm wieder an Gewicht zu (um etwa 0,05 g) und 0,004 g Gold ging in Lösung. Ein Tropfen dieser Lösung hinterliess beim Erhitzen auf Porzellan einen violetten Fleck. Es ist dies die Farbe des *Goldlüsters*; die Eigenschaften des Glanzgoldes erhalten die Thiozonidlösungen erst bei grösserer Concentration.

Physiologisches Verhalten des Thiozonids. — Das physiologische Verhalten des Linalylacetatthiozonids ist bemerkenswerth. Reibt man es in genügender Verdünnung in die Haut eines Menschen ein, so scheint es in erheblichem Maasse resorbirt zu werden. Der Schwefel wird im Laufe von etwa 5 Tagen durch den Harn wieder ausgeschieden als schwefelsaures Salz. Die Untersuchungen über den näheren Vorgang hierbei sind noch nicht beendet.

Dithiozonid des Linalools.

```
   S                        S
  / \                      / \
 S   S               HO   S   S
 |   |                |   |   |
 CH₂—C—CH₂—CH₂—CH₂—C—CH—CH₂ .
     |                |
     CH₃              CH₃
```

Freies Linalool nimmt beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° zwei Moleküle Thiozon S_3 auf; der Schwefelverbrauch entspricht genau der Bildung des Dithiozonids. Dennoch war es selbst bei vorsichtigstem Erhitzen nicht möglich, diesen Körper in unverändertem Zustande zu isoliren. Sehr bald nachdem die Addition begonnen hat, macht sich nämlich eine leichte Gasentwicklung bemerkbar. Das Gas erwies sich als Schwefelwasserstoff und seine Menge entsprach nach vollendeter Reaction der Gleichung

$$C_{10}H_{18}OS_6 = C_{10}H_{16}OS_5 + H_2S.$$

25 g Linalool wurden mit 30 g Schwefel im Oelbade drei Stunden auf 160—170° erhitzt. Es entstand unter Schwefelwasserstoffabspaltung eine homogene, dicke, braune Masse mit einem Gehalte von über 50% Schwefel, welche in der Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}OS_5$ entsprach.

Auch bei dieser Reaction ist die Zusammensetzung des Productes innerhalb weiter Grenzen unabhängig von dem Mengenverhältniss der angewandten Ausgangsmaterialien. So wurden z. B. bei einem Versuche 21 g Linalool mit nur 21 g Schwefel einige Stunden auf 160° erhitzt. Auch bei diesem Versuche war, trotz ungenügender Schwefelmenge, das Dithiozonid entstanden. Nach Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung und Beseitigen des unangegriffenen Linalools durch einfaches Erhitzen entsprach das Reactionsproduct fast genau der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}OS_5$, mit nur ganz geringem Manco an Schwefel.

0,2050 g gaben 0,2905 g Kohlendioxyd und 0,1010 g Wasser.
0,4490 g „ 1,6400 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}OS_5 = 310,1$	Gefunden
C	38,41	38,63
H	5,16	5,51
S	51,31	50,18

Das Dithiozonidproduct aus Linalool ist erheblich dickflüssiger und noch schwerer löslich als das Monothiozonid aus Linalylacetat. Es löst sich jedoch, ausser in alkoholischem Schwefelnatrium, ziemlich leicht in ätherischen Oelen und diese Lösung ist mit Essigäther und auch mit Aceton mischbar.

Verhalten des Linalools und des Linalylacetats gegen Ozon.

Nach den mit dem Schwefel gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass das Linalool leicht Ozon addiren würde, und zwar musste es unter Bildung eines Dithiozonides doppelt soviel Ozon verbrauchen als Linalylacetat, bei welchem nach den oben entwickelten Anschauungen das Acetyl die benachbarte Doppelbindung vor der Addition von Ozon ebenso gut bewahren konnte, wie dies bei der Addition von Thiozon beobachtet worden war. Die intensiv blaue Farbe des Ozons lud dazu ein, diese Frage auf titrimetrischem Wege zu entscheiden, indem eine gemessene Menge Ozonlösung bis zur Farblosigkeit mit Linaloollösung oder Linalylacetatlösung von bekanntem Gehalte versetzt werden konnte.

Die bisher bekannten Lösungsmittel für Ozon: flüssiger Sauerstoff oder flüssiger Stickstoff[15]) eignen sich wegen ihres niedrigen Siedepunktes nicht zu dieser Arbeit; bei gar zu niedrigen Temperaturen ist das Ozon nicht mehr genügend reactionsfähig. Bis nahe auf seinen

---

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904, **37**, 4740; daselbst 1906, **39**, 1208.

Schmelzpunkt abgekühltes Chloroform löst durchgeleitetes Ozongas zu einer schön blauen Flüssigkeit, aber diese Lösung ist nicht sehr beständig. Etwa im Laufe einer Viertelstunde entfärbt sie sich spontan, indem das Chloroform oxydirt wird:

$$CHCl_3 + O_3 = COCl_2 + HCl + O_2.$$

Ein sehr geeignetes Lösungsmittel für derartige Titrationen wurde dagegen eben in diesem Oxydationsproduct des Chloroforms, in dem *Phosgen* gefunden. Phosgen nimmt bei niederer Temperatur beträchtliche Mengen von Ozon auf unter Bildung einer schön blauen Lösung; die Lösung zeigt beim Aufbewahren eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Will man concentrirte Lösungen herstellen, so kann man mit der Temperatur bis zum Gefrierpunkte des Aethers (— 117°) heruntergehen, denn der bis jetzt nicht bekannte Schmelzpunkt des Phosgens wurde zu — 118° ermittelt. Bei dieser Temperatur hat das Ozon keine sehr grosse Tension mehr und löst sich daher sehr reichlich. Für den vorliegenden Zweck waren indessen so concentrirte Lösungen nicht nothwendig und eine Temperatur von etwa — 70° genügte.

Etwa 200 ccm frisch destillirtes Phosgen wurden in einem Kölbchen in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether, die sich ihrerseits in einer grossen versilberten Weinhold'schen Schale befand, auf etwa — 70° abgekühlt und durch Durchleiten eines ozonisirten Sauerstoffstromes mit Ozon gesättigt. Zur Titration dienten Lösungen von Linalool und Linalylacetat in Tetrachlorkohlenstoff, deren Molekularvolumen 10000 betrug (1,53 g bzw. 1,95 g zu 100 ccm gelöst). Die Titration wurde in kalibrirten vierwandigen unversilberten Weinhold'schen Gefässen ausgeführt: das Gefäss wurde zunächst durch Ausspülen mit flüssiger Luft gehörig abgekühlt, dann je 25 ccm der schön blauen Ozonlösung eingefüllt und mit Linaloollösung oder Linalylacetatlösung auf farblos titrirt. Im Mittel von je 3 ziemlich

gut übereinstimmenden Titrationen wurden von der Linaloollösung 2,1 ccm, von der äquimolekularen Linalylacetatlösung dagegen 4,6 ccm verbraucht, also etwas mehr als *das Doppelte.* Durch diese Versuche scheint mir genügend dargethan, dass die Einwirkung des Ozons auf Linalool und Linalylacetat ganz analog derjenigen des Thiozons S_3 verläuft, dass nämlich aus dem Linalool ein Diozonid, aus dem Linalylacetat dagegen nur ein Monoozonid entsteht. Wenn von dem Linalylacetat *etwas mehr* als das Doppelte verbraucht wurde, so erklärt sich dies leicht durch den Umstand, dass das Linalylacetat sowohl auf Thiozon als auch auf Ozon überhaupt etwas langsamer einwirkt als das freie Linalool.

Von einer weiteren Verfolgung der Einwirkung des Ozons auf diese Verbindungen wurde zunächst Abstand genommen, da Herr Harries[16]) die Producte der Reaction bei dem freien Linalool bereits näher studirt hat und darüber demnächst publiciren wird.

Bei den im Vorstehenden beschriebenen experimentellen Arbeiten über das Ozonid und Thiozonid des Linalylacetats sowie über das Diozonid und Dithiozonid des freien Linalools wurde ich von Herrn Dr. Rudolf Reppert auf das Eifrigste unterstützt.

III. Die Schwefelfarbstoffe als Abkömmlinge des Thiozons.

Nach den im Vorstehenden geschilderten Ergebnissen lag es nahe, auch die organischen Schwefelfarbstoffe in gleicher Weise zu deuten. In der That wurden bei der Darstellung und Untersuchung verschiedener Schwefelfarbstoffe von mir eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche, an sich überraschend und schwer verständlich, eine einfache

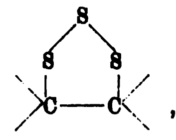
[16]) Nach gütiger Privatmittheilung.

Lösung finden durch die Annahme, dass die erste Einwirkung der „Schwefelschmelze"[17]) in einer Addition von Thiozon S_3 an das organische Ausgangsmaterial besteht, dass also die primären Schwefelfarbstoffe *Thiozonide* oder *Polythiozonide* sind. In wie weit diese primären Producte schon in der Schmelze selbst vielleicht noch weitere Umwandlungen erleiden, bedarf natürlich in jedem einzelnen Falle einer besonderen Untersuchung. Jedenfalls zeigen sämmtliche Producte der typischen Schwefelschmelze noch drei wichtige Eigenschaften der Thiozonide: Unlöslichkeit in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, characteristische Löslichkeit in Alkalisulfiden und äusserste Leichtoxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur[18]). Namentlich der letztere Umstand erschwert die analytische Thätigkeit auf diesem Gebiete ganz ausserordentlich und eine eingehende Verfolgung des Gegenstandes würde daher

---

17) Vidal, D. R.-P. 84632 vom 21. October 1893 und D. R.-P. 85330.

18) In der Rohschmelze werden die Schwefelfarbstoffe noch durch die Anwesenheit von Natriumpolysulfid vor der oxydirenden Einwirkung der Luft geschützt. Es genügt aber, das in Alkohol bekanntlich leicht lösliche Polysulfid durch Auskochen mit Weingeist zu entfernen, damit die porösen Rückstände sich bei einfachem Lagern an der Luft in neue Farbstoffe von völlig anderer Nuance verwandeln. So werden nach dem D. R.-P. der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication in Berlin No. 109456 vom 26. März 1899 (Friedländer Band V, 425) aus schwarzen Farbstoffen *blaue* erzeugt. Der characteristische Ring



welchem sowohl chromophore als auch substantive Eigenschaften zuzukommen scheinen, bleibt bei solchen *gelinden* Oxydationen erhalten. Es findet offenbar nur eine Addition von Sauerstoff statt, indem vermuthlich das mittelständige Schwefelatom in vierwerthige oder sechswerthige Form übergeht.

den der vorliegenden Abhandlung gesetzten Rahmen weit überschreiten. Ich beschränke mich also darauf, hier die bis jetzt festgestellten allgemeinen Gesichtspunkte aufzuführen, welche für die Zugehörigkeit der Schwefelfarbstoffe zur Gruppe der Thiozonide sprechen.

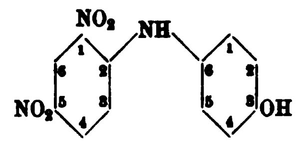
Gelegentlich einer Untersuchung des *Schwefelschwarz* der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation zu Berlin[19]) konnte ich feststellen, dass ein Gemisch von Dinitrooxydiphenylamin und Pikraminsäure, mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmolzen einen anderen Effect giebt als das Gemisch des aus Dinitrooxydiphenylamin hergestellten Schwefelfarbstoffes mit dem aus Pikraminsäure gewonnenen. In dem Kampfe um zahlreiche Schwefelfarbstoffpatente ist ein derartig neuer Effect der „Simultanschmelze" oft von der einen Seite behauptet, von der anderen wieder heftig bestritten worden. In dem genannten Falle liess sich der Nachweis, dass in der Simultanschmelze ein neuer Farbstoff entsteht, nicht nur durch Farbstärke und Nuance der Ausfärbungen, sondern auch durch Verwendung von β-Naphthylamin oder α-Naphtylamin als Lösungsmittel feststellen. Die drei in Rede stehenden Farbstoffe (aus Dinitrooxydiphenylamin allein, aus Pikraminsäure allein und aus einer Mischung beider) wurden im Oelbade bei 200° 10 Minuten lang mit der fünfzigfachen Menge Naphtylamin digerirt und filtrirt. Sie gingen zwar nur theilweise in Lösung, aber mit verschiedenen characteristischen Färbungen.

Erinnern wir uns an die mannigfaltigen Condensationsvorgänge, welche oxydirende Körper in einem Gemische organischer Substanzen (z. B. in einem Gemische von Anilin und o-Toluidin) veranlassen, so wird leicht verständlich, dass ein dem Ozon ähnlicher Körper, das

[19]) Deutsche Patentanmeldung A. 6685 vom 25. September 1899; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation VI, 694; Schultz und Julius, tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. IV. Aufl. (Berlin 1902) Seite 295.

Thiozon S_3 auf ein Basengemisch ganz anders einwirken kann als auf dessen Componenten. Wir brauchen also keineswegs unsere Zuflucht zu der Hypothese von Vidal[20]) zu nehmen, welcher z. B. in dem von ihm aus p-Amidophenol dargestellten Schwarz einen Abkömmling des Tetraphentrithiazins erblickt. Abgesehen davon, dass gar nicht einzusehen ist, woher bei einem solchen Tetraphentrithiazinabkömmling die Leichtlöslichkeit in Schwefelalkalien kommen sollte, stehen einer solchen Hypothese noch andere schwerwiegende Bedenken entgegen.

In der ersten Phase der Einwirkung ist die Schwefelschmelze *ein starkes Reductionsmittel*, welches Nitrokörper, Nitroamine, Indophenole und selbst Polynitroverbindungen glatt zu den entsprechenden Amidokörpern reducirt. Als Beispiel dienen hier folgende mit Oxydinitrodiphenylamin

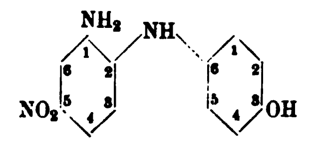


vom Schmelzp. 187° angestellte Laboratoriumsversuche. 100 g krystallisirtes Schwefelnatrium, $Na_2S + 9$ aq, wurden in einem Porzellanbecher im Oelbade mit 25 g Schwefel und 20 g Wasser zusammengeschmolzen. Als die Schmelze die Temperatur von 86° erreicht hatte, wurden auf einmal unter lebhaftem Umrühren 20 g Oxydinitrodiphenylamin zugegeben. Die Temperatur der Schmelze stieg dabei spontan auf 114° und ihr Volumen betrug 110 ccm. Sie wurde sofort mit Eiswasser auf 600 ccm verdünnt, zu der nunmehr lauwarmen Flüssigkeit eine Lösung von 60 g Salmiak in 150 ccm siedendem Wasser gegeben und schnell durch bereit gehaltene Faltenfilter filtrirt. Auf den Filtern bleibt Schwefel und etwas harzige Substanz zurück. Aus dem Filtrat

[20]) Chemisches Centralblatt 1899, Band II, 747.



krystallisirt auf Zugabe einer concentrirten Lösung von weiteren 60 g Salmiak Nitramidooxydiphenylamin



gemischt mit Diamidooxydiphenylamin. Die Scheidung gelingt leicht durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, wobei salzsaures Diamidooxydiphenylamin sehr schön auskrystallisirt. Genau der gleiche Ansatz wurde noch einmal wiederholt, aber die Schmelze zur Beseitigung des bei dem ersten Versuche noch gefundenen Nitramidooxydiphenylamins einige Zeit in einem auf 130° erwärmten Oelbade weiter erhitzt. Schon nach 20 Minuten begannen sich Kryställchen von freiem Diamidooxydiphenylamin auszuscheiden und nach 25 Minuten war die Schmelze bereits breiförmig. Sie wurde jetzt aus dem Oelbade herausgenommen, um langsam zu erkalten. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Salzwasser vom specifischen Gewicht 1,19 zugegeben, abgesaugt und die Base zuerst mit 100 ccm Salzwasser, dann mit 20 ccm destillirtem Wasser nachgespült. Dem destillirten Wasser wurden aber, damit die Base sich nicht schon auf dem Filter oxydiren sollte, 5 ccm Disulfitlösung (specifisches Gewicht 1,19) zugegeben. Das so erhaltene Diamidooxydiphenylamin wog nach dem Trocknen auf dem Thonteller 9,6 g entsprechend 61,5 % der Theorie. Aus den Mutterlaugen kam bei längerem Stehen noch mehr heraus. Das Nitramidooxydiphenylamin ist characterisirt durch seine Farbstoffnatur: die salzsaure Lösung ist intensiv gelb und färbt Filtrirpapier beim Angiessen lebhaft an. Das Diamidooxydiphenylamin giebt dagegen mit verdünnter Salzsäure eine ganz farblose Lösung, welche, ausser der Fällbarkeit durch concentrirte Salzsäure, folgende Re-

actionen liefert. Bringt man einen Tropfen auf Filtrirpapier und daneben einen Tropfen Sodalösung, so wird die Grenzzone blau; berührt man dagegen mit Dichromatlösung, so giebt es eine rothe Grenzzone. Diese Reactionen werden durch die Anwesenheit von Nitramidooxydiphenylamin nicht gestört, da die Diamidobase viel weiter diffundirt und daher im farblosen Rand ausserhalb der gelben Zone auftritt.

Gegenüber der Thatsache nun, dass die meisten Schwefelfarbstoffe sich von *Amidokörpern* oder gar von Polyaminen ableiten, erscheint es sehr auffallend, dass diese Farbstoffe bei der Autoxydation an der Luft *freie Schwefelsäure* abspalten. Aus Sulfiden oder Disulfiden könnten durch solche Oxydation höchstens Amidosulfosäuren entstehen, Substanzen vom Typus etwa der Sulfanilsäure, welche bekanntlich nur relativ schwach sauer und keineswegs ätzend ist. Es ist aber genugsam festgestellt, dass bei der freiwilligen Oxydation der Schwefelfarbstoffe wirklich freie Schwefelsäure auftritt, und zwar in solcher Menge, dass die Faser der damit gefärbten Stoffe unter gewissen Umständen beim Aufbewahren durch die entstehende Säure vollständig zerfressen wird.[21]) Auch diese merkwürdige Thatsache erklärt sich aber auf die einfachste Weise, wenn wir in den Schwefelfarbstoffen die Thiozongruppe —S—S—S— annehmen. Bei der Oxydation dieser Gruppe können nur die beiden endständigen Schwefelatome mit dem organischen Rest verbunden bleiben, das mittelständige Schwefelatom muss dagegen in Form von Schwefelsäure abgespalten werden. So wird die geringe Beständigkeit der Schwefelfarben gegen Chlorkalklösung verständlich:

---

[21]) Vgl. H. Erdmann, die Fortschritte der Farbenindustrie im Jahre 1899, Chemische Industrie 1901, S. 52; Römer, Streifzug in das Gebiet der Vidalfarbstoffe, Färberzeitung 1900, 372 und 394.

durch die energische Oxydationswirkung wird die chromophore Gruppe

```
      S
    /   \
   S     S
   |     |
   C-----C
```

endgültig unter Schwefelsäureabspaltung zerstört. Auch dass die Schwefelfarbstoffe bei energischer Reduction Schwefelwasserstoff abspalten, stimmt damit überein. Diese Reaction ist characteristisch und dient zur Erkennung der Schwefelfarben auf der Faser[22]). Sulfhydrate oder Disulfite von Thiazinfarbstoffen, wie sie Friedländer[23]) in den Schwefelfarbstoffen vermuthet hat, könnten diese Reaction nicht geben. Ris[24]), dem die leichte Abspaltbarkeit von Schwefelwasserstoff bei der Reduction derartiger Verbindungen bereits aufgefallen ist, hat die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Schwefel an Stickstoff gebunden sei. Irgend einen Beweis für diese Vermuthung hat aber Ris nicht gegeben und es darf wohl daran erinnert werden, dass der Schwefelstickstoff ein indifferenter, gar nicht so leicht reducirbarer Körper ist. Es erscheint demnach natürlicher anzunehmen, dass der als Schwefelwasserstoff abspaltbare Schwefel nicht an Stickstoff gebunden ist, sondern an zwei andere Schwefelatome.

Bei einer Untersuchung auf dem Gebiete des *Katigenmarineblaus*[25]) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld wurde nun eine weitere zu-

---

22) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Die Thiogenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1904, Seite 20.

23) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band VI, 614.

24) Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus p-Amidophenol und Oxyazobenzol, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1900, 33, 796. — Die auf Grund dieser Anschauung entwickelten Constitutionsformeln finden sich im D. R.-P. 122850 der Firma Geigy & Cie. in Basel vom 3. Jan. 1900.

25) Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, IV. Aufl., Seite 289.

nächst sehr überraschende Beobachtung gemacht, für welche die Thiozontheorie ebenfalls die einfachste Erklärung giebt. Durch gemeinsame Oxydation von p-Amidophenol mit m-Tolylendiamin durch Chlorkalklösung und nachfolgende Reduction mit Natriumhydrosulfid wurde glatt das Leukoindophenol

NH NH_2
NH_2 NH_2
CH_3

erhalten. Als 76,8 g dieser Base in Form einer zehnprocentigen Paste (angewandt 768 g Paste) mit 107 g Schwefelnatriumlösung (enthaltend 26 g Na_2S) und 45 g Schwefel kurze Zeit in einem offenen Gefässe im Sieden erhalten worden waren (man stellte zuerst die Polysulfidlösung her und trug die ganze Menge der Paste auf einmal in die siedende Lösung ein), entstand eine braune Schmelze, die mit wenig Wasser in einem Glaskolben gespült und in einem auf 160—170° erhitzten Oelbade unter Rückfluss gekocht wurde. Die Innentemperatur soll 110° betragen; bleibt sie niedriger, so kocht man im offenen Kolben weiter, bis diese Temperatur erreicht ist und setzt dann den Rückflusskühler wieder auf. Nach Einstellung der Temperatur wird noch etwa 10 Stunden weiter gekocht. Die Schmelze wurde mit 4 Litern warmem Wasser verrieben, allmählich auf 85° gebracht und 15 ccm Natronlauge von 27 % Gehalt zugegeben. Aus der grünschwarzen Lösung fiel durch mehrstündiges Einleiten von Luft in der Wärme in Folge spontaner Oxydation in reichlicher Menge ein *blauer* Farbstoff aus, der abgenutscht, im Trockenkasten getrocknet, dann zerrieben, nochmals getrocknet und fein gepulvert wurde. Die Ausbeute betrug im Mittel von zwei gut übereinstimmenden Versuchen 47,7 g. Eine Probe des Farbstoffes löste sich in Schwefelnatrium mit blauer Farbe.

Auch in seinen sonstigen Reactionen und in seinen Färbeeigenschaften stimmte dieser Farbstoff, der im Folgenden als Katigenmarineblau bezeichnet werden soll, vollständig mit dem Immedialblau CR der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.[26]) überein, mit welchem er doch vermöge seiner Darstellung unmöglich völlig identisch sein konnte.

Zum Vergleich wurde daher Immedialblau hergestellt durch Verschmelzen von 75 g krystallisirtem Schwefelnatrium mit 30 g Schwefel, 20 g Wasser und 15 g Oxydinitrodiphenylamin vom Schmelzp. 187°. Bei 70° wurde das Nitramin in die Polysulfidschmelze eingetragen, wobei die Temperatur spontan auf 107° stieg, obwohl die Schmelze aus dem Heizbade herausgenommen war. Nach beendeter Reduction (vergleiche oben S. 152) wird die Mischung wieder in das auf 160° gebrachte Oelbad eingesetzt und von Zeit zu Zeit je 10 ccm Wasser zugegeben, um das Trockenwerden zu verhüten. Die Schmelze wird bald dick und nimmt eine Temperatur von 113—114° an. Nach etwa 3 Stunden wurde kein Wasser mehr zugegeben, sodass die Schmelze in dem jetzt bis 170° erhitzten Oelbade zur Trockene kam. Sie wurde gepulvert, ohne das Gefäss aus dem Heizbade zu entfernen und ergab eine Ausbeute von 56 g Trockensubstanz. Diese Schmelze enthält *Immedialschwarz:* unter Zusatz von Schwefelnatrium, etwas Soda und reichlich Glaubersalz auf Wolle ausgefärbt, lieferte sie eine Ausfärbung, welche etwa der Handelsmarke Immedialschwarz FF extra entsprach und etwas grünlicher war als Immedialschwarz C extra. Namentlich schwächere Ausfärbungen waren stark grünstichig. Die Umwandlung des schwarzen Farbstoffes in den blauen kann, ausser

[26]) D. R.-P. 103869 vom 24. October 1897; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band V, 423; Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, IV. Aufl., 272, 288.

durch Durchleiten von Luft durch die wässerige Lösung der Schmelze, auch mittelst *Wasserstoffsuperoxyd* erfolgen. Das letztere Verfahren hat den Vorzug, dass es sich auch auf die *fertigen Ausfärbungen* anwenden lässt. Die durch reichliches Spülen mit Wasser vom Schwefelnatrium und von allen sonstigen löslichen Salzen völlig befreiten schwarzen Ausfärbungen geben beim Umziehen in einem Bade, welches im Liter 8 ccm dreiprocentiges Wasserstoffsuperoxyd und 16 ccm Salmiakgeist enthält, in etwa 10 Minuten ein volles schönes Dunkelmarineblau.

Gemäss seiner Darstellungsmethode characterisirte sich obiges Katigenmarineblau als ein *Toluolderivat* und war somit als ein Methylabkömmling des Immedialblaus anzusprechen. Da nun diese beiden Homologen in ihren physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich waren und gemäss ihrer ganzen Natur an eine Entscheidung mit Hilfe der Elementaranalyse kaum gedacht werden konnte, lag es nahe, die Methyle in Form von *Methan* zur Abspaltung zu bringen, welches dann leicht gemessen werden konnte. Die Zinkstaubdestillation, welche schon so oft bei widerspenstigen Körpern zur Lösung wichtiger Fragen geführt hat, schien auch hier das richtige Mittel zur Analyse an die Hand zu geben. In der That genügte es, ein Verbrennungsrohr mit einer Mischung von Katigenmarineblau und Zinkstaub zu beschicken und, nach Verdrängung der Luft durch einen Strom reinen Wasserstoffs, in einem elektrisch geheizten Röhrenofen gelinde zu erhitzen, um in einer stark gekühlten Vorlage[27]) eine genügende Menge von Gruben-

[27]) An eine gewöhnliche Vorlage schloss sich eine Waschflasche mit Natronlauge, dann ein in flüssiger Luft gekühltes Gefäss und endlich, zum Festhalten der flüchtigsten Zersetzungsproducte, eine Vorlage, die durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde, der durch ein Vacuum bis nahe auf seine Krystallisationstemperatur (— 210°) heruntergebracht war. Die Destillation fand im Wasserstoffstrome statt, und unter diesen Umständen blieb kein Methan in dem nur mit flüssiger Luft

gas zu condensiren, welches nach dem Fractioniren durch Schmelzpunkt (—184°) und seinen Siedepunkt (etwa —160°) characterisirt und nach dem Wiedervergasen gemessen werden konnte. Bei jedem einzelnen Versuche wurden etwa 100 ccm reines Methan erhalten. Hiermit schien ein bequemes Mittel an die Hand gegeben, um das nach obiger Methode dargestellte Katigenmarineblau vom Immedialblau zu unterscheiden. Als aber der nichtmethylirte Farbstoff der Zinkstoffdestillation unterworfen wurde, ergab sich merkwürdiger Weise, dass dieses reine Benzolderivat ebenfalls Methan lieferte, wenn auch nur etwa in der halben Ausbeute. Dieses zunächst ganz räthselhafte Ergebniss erklärt sich in folgender Weise. Bei der Bildung des Schwefelfarbstoffes lagern sich Thiozongruppen S_3 an die Doppelbindungen des Benzols an. Wenn die so gebildeten Thiozonide oder Polythiozonide nun bei der Zinkstaubdestillation in ähnlicher Weise zerfallen, wie dies Harries für die Zersetzung der Ozonide durch Wasser nachgewiesen hat[28]), so muss der Benzolkern gesprengt werden und aus den Spaltungsstücken kann sich unter dem reducirenden Einflusse des Zinkstaubs Methan bilden.

Ganz zuverlässige Analysen freier Schwefelfarbstoffe im reinen krystallisirten Zustande liegen bisher nicht vor. Indessen mag bemerkt werden, dass sich aus der Untersuchung der krystallisirten Disulfitverbindung eines blauen Schwefelfarbstoffes für diesen Farbstoff die Formel $C_{14}H_{12}N_2S_3O_4$ ergeben hat[29]). Wie man sieht, enthält

abgekühlten Gefässe. Alles Methan schied sich vielmehr in krystallisirter Form in der durch Stickstoff abgekühlten Vorlage ab, nur noch durch Kohlenoxyd verunreinigt, welches in Folge seines niedrigen Siedepunktes (— 190°) beim Fractioniren leicht entfernt werden konnte.

[28]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1904, 37, 839 ff.

[29]) Leopold Cassella & Cie., Frankfurt a. M., D.R.-P. No. 135952 vom 22. September 1901; Friedländer, Band VI, 639.

diese Formel gerade drei Schwefelatome und steht daher keineswegs im Widerspruche mit der Annahme, dass der zu Grunde liegende Farbstoff durch Addition von Thiozon S_3 an Dimethylamidooxydiphenylamin (und nachfolgende Sauerstoffaufnahme (vgl. Seite 150) entstanden ist.

IV. Theorie der anorganischen Polysulfide.

Bei der Herstellung der substantiven Schwefelfarbstoffe, von denen der vorhergehende Abschnitt handelte, spielt *Natriumpolysulfid* eine wesentliche Rolle. Während Schwefel allein erst bei 160° in Thiozon S_3 übergeht und daher bei niedrigerer Temperatur gar nicht oder doch kaum merklich auf organische Substanzen einzuwirken pflegt, beginnen die bei Gegenwart von Schwefelnatrium vorgenommenen Schwefelschmelzen schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur zu reagiren. Es war daher zu vermuthen, dass das Natriumpolysulfid und damit die anorganischen Polysulfide überhaupt in einer bestimmten Beziehung zum Thiozon stehen.

Bei der Durchsicht der diesbezüglichen Litteratur ergiebt sich, dass das Verhalten der Alkali- und Alkalierdmetalle gegen Schwefel bis jetzt theils gar nicht, theils nur äusserst dürftig untersucht worden ist. Herr Dipl.-Ing. Fritz Hiller hat es unternommen, diese Lücke durch eine neue Untersuchung auszufüllen. Soviel scheint aber bereits jetzt festzustehen, dass die bisher untersuchten Alkalimetalle sich gegen Schwefel in der Wärme ebenso verhalten, wie z. B. das Rubidium[30]) gegen Sauerstoff. Braune *Dioxyde* auf der einen Seite, rothe bis gelbe *Disulfide*

[30]) Erdmann und Köthner, Liebigs Annalen, 1897, 294, 55.

auf der anderen Seite sind das directe Product dieser Reactionen:

Dioxyde:	Disulfide:
RbO_2, MnO_2, PbO_2	NaS_2, KS_2, FeS_2.

Braunstein, Bleisuperoxyd, Schwefelkies sind hier wegen der Analogie der Zusammensetzung und der Farbe den Alkalidioxyden und -disulfiden zugereiht worden, doch ohne dass damit gesagt sein soll, dass diese Körper nothwendiger Weise dieselbe Constitution besitzen müssen, wie die uns hier in erster Linie interessirenden Substanzen. Verdoppelt man, wie dies ja schon seit Berzelius, wenn auch mehr aus Gewohnheit als aus klar ersichtlichen Gründen, üblich geworden ist, die Formel eines solchen Natriumsulfides NaS_2 zum „Tetrasulfid" Na_2S_4, so erhalten wir die Zusammensetzung eines *Thiozonates*, in welchem wir, nach der Analogie mit den Sulfiten, *sechs*werthigen Schwefel anzunehmen haben:

$$O{=}\overset{IV}{O}{=}O \qquad O{=}\overset{IV}{S}{=}O \qquad S{=}\overset{IV}{S}{=}S$$

Ozon — Schwefeldioxyd — Thiozon

$$\underset{Rb\quad ORb}{O{=}\overset{VI}{O}{=}O} \qquad \underset{K\quad OK}{O{=}\overset{VI}{S}{=}O} \qquad \underset{Na\quad SNa}{S{=}\overset{VI}{S}{=}S}$$

Rubidiumozonat — Kaliumsulfit — Natriumthiozonat.

Es stellt sich nun heraus, dass diese *Thiozonate* Na_2S_4 und K_2S_4, welche als directe Additionsproducte des Thiozons S_3 an die Monosulfide Na_2S und K_2S aufgefasst werden können, die bestcharacterisirten, wo nicht gar die *einzigen* wohlcharacterisirten Polysulfide der Alkalien sind. Da der Gegenstand in meinem Laboratorium noch eingehend weiter verfolgt werden soll, so kann ich hier davon absehen, auf die sehr umfangreichen und nur theilweise inhaltreichen früheren Arbeiten über Alkalipolysulfide näher einzugehen. Ich möchte nur kurz darauf hinweisen, dass nach den Messungen von Saba-

tier[31]) nur so lange Schwefel unter erheblicher Wärmetönung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium aufgenommen wird, bis die Bildung des Thiozonates R_2S_4 vollendet ist; ferner dass aus den Polysulfidlösungen, welche mehr oder weniger Schwefel enthalten, doch reines Alkalithiozonat auskrystallisirt, mit einem je nach den Umständen wechselnden, aber in jedem Falle genau bestimmbaren Wassergehalte[32]); endlich, dass die beschriebenen schwefelreicheren Persulfide, bezüglich deren Zusammensetzung man zwischen den Formeln Na_4S_9, Na_2S_5 und selbst Na_2S_6 schwankt[33]), beim Erhitzen immer unter Schwefelverlust in das bis 800° glühbeständige Thiozonat übergehen.[34]) Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass Schwefelfarbstoffe zum ersten Male in reiner krystallisirter Form dadurch erhalten worden sind, dass man das (im Gegensatz zum Schwefelnatrium Na_2S) in Weingeist leicht lösliche Natriumthiozonat Na_2S_4 bei niedriger Temperatur mit p-Oxydialphylaminderivaten in Reaction brachte.[35]) Der Vorgang ist so zu erklären, dass das durch Addition von Thiozon an Schwefelnatrium entstehende Natriumthiozonat sich auch schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung wieder theilweise spaltet nach der Gleichung

$$\underset{\text{Natriumthiozonat}}{Na_2S_4} = Na_2S + \underset{\text{Thiozon.}}{S_3}$$

---

[31]) Ann. Chim. Phys. 1881, (5) 22, 71.

[32]) Böttcher, diese Annalen 1884, 223, 338; Schöne, Pogg. Ann. 1867, 131, 380.

[33]) Bloxam, Journ. chem. Soc. 1900, 77, 753; Hugot, Compt. rend. 1899, 129, 388; Küster und Heberlein, Zeitschrift für anorg. Chem. 1905, 43, 53.

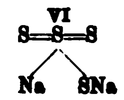
[34]) Berzelius, Pogg. Ann. 1868, 131, 404; Böttcher, diese Annalen 1884, 223, 341.

[35]) Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 132424 vom 13. März 1900, Friedländer, Band VI, 633.

Das bei dieser Dissociation gebildete Thiozon S_3 lagert sich im Entstehungszustande natürlich besonders leicht und glatt an Amidophenole an, namentlich, wenn die Amidogruppen durch Alkylirung geschützt sind.[36])

V. Zur Constitution des Ultramarins.

Schon im Jahre 1873 hat sich Reinhold Hoffmann[37]) dahin ausgesprochen, dass im reinen Ultramarinblau aller Schwefel in der Bindungsweise jenes Polysulfids Na_2S_4 angenommen werden müsse, welches wir im vorhergehenden Abschnitt als Natriumthiozonat



erkannt haben. Wörtlich genommen kann dies wohl nicht zutreffen. Wäre das Ultramarin ein Thiozonat, so müsste es mit Silbernitrat Schwefelsilber geben. Dies ist aber bekanntlich durchaus nicht der Fall: es entsteht vielmehr das von Unger[38]) zuerst beobachtete, aber erst von Heumann[39]) rein dargestellte Silberultramarin, in welchem Natrium durch die äquivalente Menge Silber ersetzt ist. Geht man nicht von dem blauen, sondern

---

[36]) Dieser Umstand spricht ebenfalls gegen die bereits auf Seite 155 zurückgewiesene Anschauung von Ris, nach welcher der Schwefel in den organischen Schwefelfarben an Stickstoff gebunden sein sollte.

[37]) A. W. Hofmann, Berichte der Wiener Weltausstellung, Band 3, Erste Abtheilung, 678. R. Hoffmann, diese Annalen 1873, 194, 1.; R. Hoffmann, Ultramarin, Vieweg, (Braunschweig 1902), Seite 83.

[38]) Dinglers Polytechnisches Journal 1872, 212, 224 und 301.

[39]) Diese Annalen 1879, 199, 253; 201, 262; 203, 174.

von dem grünen Ultramarin aus, so kann man das entsprechende Silbersalz durch Behandlung mit Chlornatrium wieder in das Ausgangsmaterial, das grüne Ultramarin zurückverwandeln. Auch durch Zink und durch Blei lassen sich äquivalente Mengen Natrium in dem grünen Ultramarin ersetzen, wie Szilasi[40]) nachgewiesen hat. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Farbstoffe der Ultramarinreihe keine Thiozonate sein können. Vielmehr sind sie als *Thiozonide* aufzufassen und treten damit in volle Analogie zu den organischen Schwefelfarbstoffen. Hoffmann[41]) nimmt, wenigstens in der mittleren und technisch wichtigsten Schwefelungsstufe der kieselarmen Reihe, für das *weisse Ultramarin* die Formel $Si_6Al_6Na_{12}O_{24}S_3$ an und zeigt, dass bei der Oxydation zu grünem und dann zu blauem Ultramarin *sämmtliche drei Schwefelatome* der Verbindung *erhalten bleiben*. Auch Brögger und Bäkström[42]), welche die Mineralien der Granatgruppe durch krystallographische und chemische Untersuchung mit dem Lazurstein und dem daraus erhaltenen natürlichen Ultramarin verglichen, kamen zu dem Schluss, dass in dem natürlichen Ultramarin eine Kette von drei Schwefelatomen anzunehmen sei. Freilich nahmen sie diesen Schwefel an Natrium gebunden an, was, wie oben ausgeführt, mit dem chemischen Verhalten des Ultramarins nicht vereinbar ist. Im Uebrigen ist von der durch Brögger und Bäkström aufgestellten Constitutionsformel nur noch ein Schritt zu einer Thiozonidformel mit ringförmiger Bindung dreier Schwefelatome.

Wenn somit die anorganischen Schwefelfarben zu den organischen in eine engere Parallele treten, so entsteht die Frage, ob von den organischen Schwefelfarbstoffen auch Leukoverbindungen existiren, analog dem weissen Ultramarin. Auf den ersten Blick scheint dies

---

[40]) Diese Annalen 1889, 251, 97.

[41]) Ultramarin (Braunschweig 1902), Seite 87.

[42]) Zeitschrift für Krystallographie 1890, 18, 210.

nicht der Fall zu sein, da sich in der stark reducirenden Schwefelschmelze gleich die fertigen Farbstoffe bilden. Indessen sind doch diese Leukoverbindungen organischer Schwefelfarbstoffe erhältlich, wenn man mit genügend starken Reductionsmitteln behandelt; an der Luft gehen sie schnell wieder in die Farbstoffe über. Behandelt man nämlich eine Ausfärbung von Schwefelschwarz auf der Faser in der Siedehitze mit Hydrosulfitlösung, so wird sie farblos, die Färbung kehrt aber beim Spülen mit Wasser zurück. Dieses Verhalten dient sogar als analytisches Erkennungsmittel für Schwefelfärbungen[43]). Wenn wir das Ultramaringrün mit den grünlichen Tönen der noch garnicht der Luft ausgesetzten frischen Immedialschwarzfärbungen vergleichen dürfen, so haben wir also eine vollständige Parallele:

Oxydationsstufen der Ultramarinreihe und der organischen Schwefelreihe.

Ultramarinweiss	Leukoschwefelschwarz
Ultramaringrün	Schwefelschwarz
Ultramarinblau	Schwefelblau.

Auf die Frage des rothen und des gelben Ultramarins[44]) will ich hier noch nicht eingehen, da die Constitution des Ultramarins gegenwärtig auf Grund der neu gewonnenen Gesichtspunkte von Herrn Dr. R. Reppert bearbeitet wird.

---

43) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Die Thiogen-Farbstoffe nach dem Stande des Jahres 1904, Seite 20. — Ueber eine technische Verwendung des Leukoimmedialschwarz (zur Küpenfärberei auf Wolle) vgl. Färberzeitung 1901, 26.

44) Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, **13**, 1854.

VI. Die Chemie des geschmolzenen Schwefels.

An der Hand der erörterten Thatsachen scheint es schon heute möglich, eine Theorie derjenigen Vorgänge zu geben, welche beim Schmelzen des Schwefels auftreten und welche trotz zahlreicher darüber angestellter Specialuntersuchungen bis jetzt als ein ungelöstes Räthsel betrachtet worden sind[45]. Bei 160° treten, durch Umwandlung des Moleküls S_8, gleichzeitig *zwei* Fremdkörper auf, von denen der eine die dunkle Farbe, der andere die hohe Viscosität der Schmelze hervorruft. Der gefärbte Körper ist das *Thiozon* S_3, welches gleich dem Ozon und vielen anderen labilen Körpern durch intensive Lichtabsorption ausgezeichnet ist. Dieses Thiozon ist aber ein Körper vom Character eines *Säureanhydrides*, ähnlich dem Schwefeldioxyd (vgl. S. 161). Solche Körper von saurer Natur vermögen aber die oben erörterten Achtringe zu polymerisiren (Seite 134). Gleichzeitig mit dem Entstehen des Thiozons muss sich daher der Rest des Schwefels, welcher noch in Form des Achtringmoleküls S_8 vorhanden war, in einen zähen, amorphen, polymeren Schwefel $(S_8)_x$ verwandeln[46]. Beide Vorgänge sind aber umkehrbar, sodass sich beim Wiederabkühlen des auf über 160° erhitzten Schwefels über der diese beiden Fremdkörper enthaltenden braunen, viscosen Schicht eine solche von nahezu reinem hellgelbem Schwefel S_8 ansammelt. Lässt man die Abkühlung aber sehr langsam erfolgen, so verschwindet der Meniscus wieder und durch weitere Rückbildung der Fremdkörper

---

[45]) Koppel, Naturwissenschaftliche Rundschau 1906, 21, 317.

[46]) Ausser den bereits zu Beginn dieser Arbeit erwähnten Publicationen vergleiche Holmes Zeitschrift für Physik. Chemie 1903, 42, 469; Küster, Zeitschrift für anorg. Chemie 1898, 18, 365. — Die sich gelegentlich in der Litteratur vorfindende Ansicht, dass der amorphe Schwefel dasselbe Molekulargewicht besässe wie die krystallisirten in Schwefelkohlenstoff löslichen Formen (Zeitschrift für phys. Chem. 52, 698 Anmerkung), dürfte wohl nicht haltbar sein.

entsteht eine einheitliche Schmelze, welche bei 115° wieder aus ganz reinem der monoklinen Form entsprechenden Schwefel S_8 besteht. Dies ist aber nur der Fall bei *ganz reinem* oder frisch mit Ammoniak behandeltem Schwefel, bei welchem ausser dem in der Hitze gebildeten und beim Abkühlen wieder verschwindenden Thiozon S_3 kein anderes Polymerisationsmittel vorhanden ist. Der gewöhnliche Schwefel enthält immer etwas Schwefeldioxyd, und dieses Polymerisationsmittel verschwindet nicht beim Erkalten des Schwefels. Daher bleibt in dem gewöhnlichen Schwefel, wenn er hoch erhitzt worden ist, beim raschen Abkühlen immer amorpher Schwefel zurück, und zwar in um so grösseren Massen, je energischer und plötzlicher die Abkühlung durchgeführt wurde.

VII. Schlüsse auf die Constitution der polymeren Formen des Sauerstoffs.

Durch die Auffindung des dreiatomigen Schwefels ist die Analogie zwischen Schwefel und Sauerstoff eine so viel vollständigere geworden, dass es wohl erlaubt ist, aus den beim Schwefel gemachten Befunden einen Rückschluss auf die polymeren Formen des Sauerstoffs zu ziehen. Es handelt sich namentlich um die Frage, ob diese Analogie sich bis zur Existenz eines Sauerstoffachtringes verfolgen lässt.

E. Ladenburg und E. Lehmann[47]) ziehen aus ihren Versuchen mit hochprocentigem Ozon den Schluss, dass es ausser den beiden bekannten Formen des Sauerstoffs noch eine dritte geben müsse, welche mindestens

[47]) Annalen der Physik 1906, (4), 21, 350; Vgl. auch A. Ladenburg, Ueber das Ozon, Zeitschrift für angewandte Chemie 1908, 21, 1060.

die doppelte Dichte wie das Ozon besitzt und sich durch ein characteristisches Absorptionsspectrum auszeichnet. Dieser schwere Körper scheint ein ständiger Begleiter des Ozons zu sein; das von Ladenburg und Lehmann durch Fractioniren gereinigte Ozon enthielt davon mindestens 5—10 Volumprocente oder 10—20 Gewichtsprocente.[48]) Die Arbeit von Ladenburg und Lehmann ist freilich von Warburg und Leithäuser[49]) in so fern bemängelt worden, als diese Forscher die Anwesenheit kleiner Mengen von Stickstoff in dem von Ladenburg und Lehmann angewandten Sauerstoff trotz sorgfältigster Reinigung (Funken über Kalilauge) nicht für ganz ausgeschlossen halten. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn die Versuche von Ladenburg und Lehmann wiederholt und das Molekulargewicht des hochmolekularen Sauerstoffs endgültig festgestellt würde. Eine solche Feststellung würde von grosser theoretischer Bedeutung für die Auffassung zahlreicher Sauerstoffverbindungen sein. Ich beschränke mich hier auf den Hinweis, dass mit der Existenz eines Sauerstoffachtringes sofort ein neues Licht auf die höchst merkwürdigen von Rudolf Weber[50]) entdeckten Octosulfate der Alkalien fallen würde. Diese Salze sind vom Kalium, Rubidium und Cäsium bekannt; namentlich das Letztere zeichnet sich durch grosse Beständigkeit selbst bis zur Glühhitze aus. Auch die freie Säure

$$\begin{array}{cccccccc}
SO_2 & & SO_2 & & SO_2 & & SO_2 & \\
\| & & \| & & \| & & \| & \\
O & — & O & — & O & — & O & \\
| & & & & & & | & \\
O & — & O & — & O & — & O & \\
\| & & \| & & \| & & \| & \\
SO_2 & & SO_2 & & SO_2 & & SO & (OH)_2
\end{array}$$

48) Daselbst Seite 317.

49) Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse 1907, 232.

50) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1884, 17, 2499; vgl. Erdmann, Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmazie, Archiv für Pharmazie 1894, Bd. 232, 15.

scheint existenzfähig zu sein und in dem hochprocentigen Oleum des Handels eine Rolle zu spielen. Ob in dieser Säure und in ihren wohlcharacterisirten Salzen der Sauerstoff des Achtringes vierwerthig oder sechswerthig anzunehmen ist, darüber kann vielleicht eine nähere Untersuchung der Alkaliozonate Aufschluss geben, mit der gegenwärtig Herr Császár beschäftigt ist.

VIII. Theorie des vulkanisirten Kautschuks.

Nach den Untersuchungen von Harries[51]) erscheint es kaum mehr zweifelhaft, dass wir in dem Kautschuk das Polymerisationsproduct eines Dimethylcyclooctadiens

```
CH₃—C—CH₂—CH₂—CH
    ‖          ‖
   HC—CH₂—CH₂—C—CH₃
```

zu erblicken haben. Der Kautschuk hat demnach in seiner Structur die grösste Aehnlichkeit mit dem viscosen amorphen Schwefel, welchen wir ebenfalls von einem Achtring ableiten, indem wir ihn uns aus dem monoklinen Schwefel

```
S=S=S=S
‖     ‖
S=S=S=S
```

durch Polymerisation entstanden denken (Seite 165). Körper von sehr ähnlicher chemischer Constitution pflegen nun mit einander mischbar zu sein. Wenn wir also Kautschuk mit Schwefel zusammen bringen unter Bedingungen, welche der Entstehung des viscosen Schwefels günstig sind, so muss sich eine *halbfeste Lösung* dieser beiden Stoffe in einander bilden. Da der viscose Schwefel seine Viscosität noch bei hoher Temperatur beibehält, so lässt sich erwarten, dass die elastischen

---

[51]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1905, 38, 1195.

Eigenschaften des so geschwefelten Kautschuks von der Temperatur weniger abhängig sein werden als diejenigen des Ausgangsproductes. Freilich liegt die Gefahr vor, dass beim längeren Aufbewahren der viscose Schwefel sich entpolymerisirt und das Material dadurch brüchig wird; aber durch die Verdünnung mit dem als Lösungsmittel dienenden Kautschuk wird dieser Vorgang offenbar stark verzögert.

Somit würde sich die Vulkanisation darstellen als ein mechanischer Lösungsprocess des durch Erhitzen oder durch Zusatz von Polymerisationsmitteln (Chlorschwefel) in seine amorphe Form umgewandelten Schwefels in der constitutionsverwandten Kautschuksubstanz. Doch damit haben wir nur eine Seite des Processes betrachtet. Durch Untersuchung des vulkanisirten Kautschuks lässt sich feststellen, dass nur ein Theil des Schwefels sich darin im freien Zustande befindet, während ein anderer Theil chemisch gebunden ist, in Form eines *Additionsproductes* des Polyprens oder Polydimethylcyclooctadiens[52]). Die Thatsache der Existenz solchen gebundenen Schwefels im vulkanisirten Kautschuk wird sich nicht mehr leugnen lassen, mag man auch über die Exactheit der Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung berechtigte Zweifel hegen.

Die Vulkanisation wird gewöhnlich vorgenommen durch Erhitzen des mit Schwefel innig gemischten Kautschuks auf etwa 135° unter Druck. Die Ansicht von Minder[53]), dass die Anwendung von Druck nur die Wirkung habe, die Tension der Schwefeldämpfe zu erhöhen, ist von C. O. Weber zurückgewiesen worden.[54]) Weber vertritt die Anschauung, dass der Schwefeldampf nicht seine Tension, sondern seinen *molekularen*

[52]) C. O. Weber, the Chemistry of India Rubber (Griffin London 1903), Seite 89.

[53]) Gummizeitung 1900, 14, 247.

[54]) Weber, a. a. O. Seite 51.



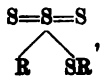
Zustand ändern müsse, damit der Additionsprocess stattfindet.

Nach dem oben Ausgeführten liegt es nun nahe anzunehmen, dass der Schwefel auf den Kautschuk im Molekularzustande S_3, also als *Thioson* einwirkt. Der chemische Theil des Vulkanisationsprocesses würde damit in eine doppelte Analogie eintreten. Er würde analog sein der auf Seite 137 und 146 geschilderten Entstehung von Thiozoniden und Dithiozoniden aus Linalylacetat oder Linalool; er würde aber andrerseits auch vollkommen entsprechen der von Harries studirten Einwirkung des Ozons auf Kautschuk. Ich bin nun zur Zeit nicht in der Lage, analytische Belege dafür beizubringen, dass das Kautschukmolekül nicht weniger als 3 Atome Schwefel auf einmal bindet, wie das oben für das Linalylacetat bewiesen wurde. Derartige Belege werden sich auch sehr schwer erbringen lassen, so lange über die Grösse des Kautschukmoleküls bestimmte Vorstellungen noch nicht vorhanden sind. Gleichwohl mag es gestattet sein, einige Punkte anzuführen, welche für die Bildung eines Thiozonides oder Polythiozonides beim Vulkanisationsprocess sprechen.

Die Bildung des Thiozons im geschmolzenen Schwefel wird erst oberhalb 135° erheblich (Seite 166). Dementsprechend nimmt auch die Additionsfähigkeit des Kautschuks für Schwefel ganz ausserordentlich zu, wenn man höhere Temperaturen (bis 150°) anwendet (Ebonitfabrikation). Aber auch in diesem Falle kennzeichnet sich die Reaction als ein *reiner Additionsprocess*, indem sich nur ganz minimale Mengen von Schwefelwasserstoff abspalten[55]). Andrerseits lässt sich der Process bei wesentlich niedrigerer Temperatur durchführen, wenn man den Kautschuk mit wässerigen Lösungen von Alkalipolysulfiden erhitzt, wie Gérard nachgewiesen hat. Dies erklärt sich nach der Thiozontheorie sehr einfach, da ja

[55]) Daselbst Seite 89.

etwas ganz Analoges bei den organischen Schwefelfarbstoffen (Seite 149) beobachtet wird. Alkalipolysulfide bestehen im Wesentlichen aus den Thiozonaten



welche unter Abspaltung von Einfachschwefelalkali R_2S leicht Thiozon liefern können.

Kautschuk vermag bekanntlich nicht nur Schwefel, sondern auch Sauerstoff aufzunehmen, und zwar ebenfalls auf zwei ganz verschiedene Arten: unter chemischer Bindung[56]) oder durch einfache Lösung[57]). Der letztere Vorgang ist umkehrbar und wurde sogar gelegentlich zur Darstellung von Sauerstoff aus Luft vorgeschlagen[58]). Sollten sich die auf Seite 167 angestellten Betrachtungen bestätigen, so hätten wir eine ringförmig constituirte polymere Form des Sauerstoffs in der er eine gewisse Aehnlichkeit mit den organischen Achtringkörpern gewinnt, und diese Aehnlichkeit würde die Löslichkeit solcher Körper in einander verständlich erscheinen lassen.

---

56) Spiller, Journal f. pract. Chemie 94, 502; Weber, Ber. d. D. Chem. Ges. 1900, 33, 781 ff.

57) Graham, Philosophical Transactions 1866, 399.

58) Margis, Chemisches Centralblatt 1882, 697; Deutsche Industriezeitung 1882, 23, 314. Moissan, Traité de Chimie Minérale Band I, 200; Medicus, Lehrbuch der Chemischen Technologie (Tübingen 1897) 114.

zeitig, aber in sehr wechselndem Mengenverhältniss auf das von den Versuchsbedingungen abhängt, unter denen man das Fenchylchlorid darstellt und verarbeitet[4]. Ferner wurde gefunden[5], dass aus dem Fenchylchlorid neben den beiden erwähnten sich auch noch ein anderer Kohlenwasserstoff bildet, *der sich bei der Oxydation ganz anders verhält*, für den eine genauere Characteristik aber sonst noch nicht gegeben werden konnte. Ob man es in diesem dritten Kohlenwasserstoff überhaupt noch mit einem Fenchen zu thun hat, wie s. Z. angenommen wurde, ist mir auf Grund der neu beobachteten und nachher zu besprechenden leichten Isomerisirbarkeit mancher Fenchon-Derivate zu Verbindungen mit ganz anderer Kohlenstoff-Gruppirung sehr zweifelhaft geworden.

Das vom D-l-Fenchen abgeleitete Fenchocamphoron hatte sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Apocamphersäure* (Camphopyrsäure) überführen lassen[6]. Damit war die Formel dieses Ketons als

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CO \\ | & | & | \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

festgelegt, und für die bei 153° schmelzende Oxysäure und das D-l-Fenchen ergaben sich die Formeln:[7]

$$\begin{array}{lll} & & \diagup OH \\ CH_2 - & CH - & C - COOH \\ | & | & | \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & C:CH_2 \\ | & | & | \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2. \end{array}$$

---

4) Ebend. **315**, 281.

5) Ebend. **315**, 280. 284.

6) Diese Annal. **315**, 291.

7) Ebend. **315**, 299. Der Vollständigkeit wegen sei hier auf eine der Prioritätsreclamationen Kondakow's und meine Beantwortung derselben hingewiesen: Journ. f. pr. Ch. **65** (1902) 212 und 586.

Nur die Widerstandsfähigkeit gegen Permanganat fand in dieser Fenchenformel keine Erklärung. Darauf wird nachher zurückzukommen sein. An dieser Stelle möchte ich aber gleich Folgendes einschalten.

Der bestimmte Nachweis dafür, dass in einfachen Abwandlungsproducten des Fenchons eine Anordnung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, welcher das Schema

```
          C
        /  |  \
      C    |    C—C
      |   C< C  |
      |      C  |
      C    |    C
        \  |  /
          C
```

zu Grunde liegt, scheint sehr zu Gunsten der von mir 1898 aufgestellten[8]) Fenchonformel

```
             CH
           /  |  \
      H2C     |     CH—CH3.
       |   C(CH3)2  |
      H2C     |     CO
           \  |  /
             CH
```

zu sprechen. Es ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, dass sich beim Uebergang von Fenchon in Fenchen, sowohl auf dem bis dahin eingeschlagenen Weg, welcher über den Fenchylalkohol und Fenchylchlorid führt, als auch auf dem neuen, gleich zu besprechenden, Configurationsänderungen des Kohlenstoffsceletts vollziehen. Ich halte jene Fenchonformel daher keineswegs für sichergestellt. Ebensowenig allerdings die neuerdings von Semmler aufgestellte:

---

[8]) Diese Annal. 300, 319.

```
CH2—CH—C(CH3)2
|    |     |
|   CH2    |
|    |     |
CH2—C —— CO     ,
     |
    CH3
```

denn, dass bei den Umformungen, durch welche *diese* Formel gestützt erscheint*), Umlagerungen ganz ausgeschlossen sein sollen, ist eine vorläufig unbewiesene Annahme. Man wird eben vor einer definitiven Entscheidung die Resultate der weiteren Untersuchung über das Verhalten der Verbindungen der Fenchon-Reihe abzuwarten haben, bezüglich dessen, wie aus dem folgenden hervorgehen wird, noch vieles für Beurtheilung der Constitutionsfrage Wichtiges zu ermitteln bleibt.

I. Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure.

Wie soeben in die Erinnerung gerufen wurde, entsteht nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von Fenchen ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, in dem, je nach dem, D-l- oder D-d-Fenchen überwiegt. Diese Kohlenwasserstoffe haben aber denselben Siedepunkt und sind als solche nicht zu trennen. Das hat bisher die Untersuchung sehr erschwert. Ich habe daher nach einem anderen Weg gesucht, um zu einem möglichst einheitlichen Fenchen zu gelangen und das ist bis zu gewissem Grade auch erreicht worden. Wenn man nämlich *Fenchylamin* mit salpetriger Säure umsetzt, entsteht eine reichliche Menge Kohlenwasserstoff. Dies Product ist zwar auch ein Gemisch, aber ein Gemisch von anderer Zusammen-

*) Semmler, Ber. 39, 2577, 3960. Bouveault und Levallois, Chem. Centralbl. 08, I. 1181.



setzung als das aus Fenchylchlorid erhältliche und die vorhandenen Bestandtheile sind leichter zu trennen. Vor allen Dingen enthält es, soweit die bisherigen Ermittelungen reichen, nur *eine* Modification des Fenchens und zwar (wenn man von d-Fenchon ausgeht) *nur D-l-Fenchen*, während D-d-Fenchen bisher nicht aufgefunden werden konnte. Das Weitere wird aus dem Folgenden ersichtlich werden.

Als Ausgangsmaterial für alle zunächst zu beschreibenden Versuche diente gut krystallisirtes, aus d-Fenchon nach dem Annal. **263**, 136 beschriebenen Verfahren dargestelltes *Fenchonoxim*, also ein Product, das als ganz einheitlich angesehen werden darf. Das Oxim wurde dann nach bekannter Methode[10]) reducirt und die Base durch das Chlorhydrat hindurch von beigemengtem Oxim befreit. Das auf diese Weise ganz rein gewonnene constant siedende Fenchylamin wurde dann zur Umsetzung benutzt.

Wie in anderen Fällen[11]) verläuft die Umsetzung der Base mit salpetriger Säure in verschiedenen Richtungen. Es entstehen neben Kohlenwasserstoff Sauerstoffhaltige Verbindungen. Welch Gleichgewicht sich zwischen den Mengen der einzelnen Reactionsproducte einstellt, hat sich als sehr abhängig von den Versuchsbedingungen[12]) erwiesen. Beispielsweise wurde folgendermassen verfahren:

1. 25 g Fenchylamin*chlorhydrat* wurden in 60 ccm Wasser gelöst, dazu eine concentrirte wässrige Auflösung von 9,12 g (1 Mol.) Natriumnitrit und 8 ccm Eisessig gesetzt, sodann mit Wasserdampf destillirt.

2. 20,23 g *freies* Fenchylamin (entsprechend 25 g Chlorhydrat in Versuch 1) wurden mit 60 ccm Wasser

---

[10]) Diese Annal. **272**, 105.

[11]) Diese Annal. **353**, 323.

[12]) Bei der Ermittelung dieser Bedingungen hat sich Herr Dr. M. Herder betheiligt.

und 16 g (etwas mehr als 2 Mol.) Eisessig und 9,12 g Natriumnitrit in wässriger Lösung versetzt und nun mit Wasserdampf destillirt.

Es zeigte sich, dass die Ausbeute an *niedrig siedenden* Producten (Kohlenwasserstoff) bei der Versuchsanordnung des Versuchs 2 merklich diejenige überwog, welche an Substanzen von niedrigem Siedepunkt bei Versuch 1 entstanden war. Da es nun gerade auf die Gewinnung von Kohlenwasserstoff ankam, wurde weiterhin immer die Versuchsanordnung 2 benutzt. Was die Verarbeitung des Dampfdestillats anbelangt so ist Folgendes zu bemerken.

Um von vorn herein die leichter und schwerer flüchtigen Bestandtheile schon annähernd zu trennen, fängt man das Dampfdestillat in mehreren Fractionen auf, die gesondert verarbeitet werden. Selbst in den leicht flüchtigen Antheilen ist stets etwas unangegriffene freie Base enthalten. Das vom Wasser abgehobene Oel aus den verschiedenen Fractionen wird daher mit überschüssiger Oxalsäurelösung gut durchgeschüttelt und nochmals mit Wasserdampf destillirt. Namentlich die schwerer flüchtigen, von basischen Antheilen befreiten Producte enthalten stets auch salpetrigsaure Ester, zu deren Zerstörung das Oel 2 Stunden unter häufigem Umschütteln mit wässriger Kalilauge erwärmt wurde. Dann wird abermals mit Dampf abgeblasen und das abgehobene leichte Oel zunächst über Pottasche getrocknet und dann über metallischem Natrium destillirt. Dabei wird etwa noch vorhandener, aus den höher siedenden Fractionen mitgerissener Fenchylalkohol (und Isofenchylalkohol?) zurückgehalten, und man bekommt wesentlich Kohlenwasserstoff.

Wie schon bemerkt, liegt ein Gemenge von wesentlich zwei Kohlenwasserstoffen vor, der eine ist *links*drehend und siedet gegen 160°, der andere ist *rechts*drehend und siedet um 175°. Durch sehr häufige frac-

tionirte Destillation wird eine annähernde Trennung erzielt.

Die Verhältnisse lassen sich am besten an der Hand folgender Daten übersehen:

900 g *d-Fenchon* lieferten 950 g krystallisirtes *Fenchonoxim*, daraus wurden gewonnen 780 g reines, (Oxim freies) bei 195° siedendes *Fenchylamin*, welches in Portionen zu je 10 g in der oben erörterten Weise in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit umgesetzt wurde. An *Kohlenwasserstoff* resultirten (nach 8 maliger langsamer fractionirter Destillation mit Dephlegmator)

217 g vom Siedepunkt 150—160° (Hauptmenge 156—157°)
57 g „ „ 170—185° („ 175—178°);

Die einzelnen Fractionen zeigten folgendes optische Verhalten (l=1 dm, t=18°):

	α
150—152°	— 24° 43′
152—154°	— 27° 22′
154—155°	— 30° 29′
155—156°	— 31° 52′
156—157°	— 32° 12′
157—158°	— 30° 58′
158—159°	— 29° 51′
159—160°	— 25° 36′
162—165°	— 7° 40′
168—172°	+ 34° 49′
175—178°	+ 47° 46′

Die beiden Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Siedepunkt und verschiedenem optischen Verhalten zeigten sich auch *chemisch* vollständig different. Es ergab sich alsbald, dass der *links*drehende Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 155—158° sehr reines *D-l-Fenchen* vorstellt, dass das *rechts*drehende Product vom Siedepunkt 175 bis 178° aber *überhaupt kein Fenchen ist*.

II. D-l-Fenchen aus Fenchylamin.

Dass der zwischen 155—158° siedende Kohlenwasserstoff, welcher aus Fenchylamin erhalten wurde, mit dem von mir früher beschriebenen *D-l-Fenchen* identisch ist, geht aus seinem gesamten Verhalten hervor. Das erhaltene Präparat darf als das reinste bisher gewonnene D-l-Fenchen angesehen werden. Da es ganz frei von D-d-Fenchen zu sein scheint, ist die Linksdrehung stärker, als sie bisher beobachtet worden ist. Im übrigen stimmen die physikalischen Eigenschaften des Präparates mit den früher beobachteten[13]) gut überein. Es wurde gefunden:

$d_{19} = 0{,}869$, $n_D = 1{,}4724$ bei 19°, $M = 43{,}86$
(berechnet für $C_{10}H_{16} = 43{,}53$.)

---

[13]) Diese Annal. **302**, 377; **300**, 313.

Hier muss, um Irrungen vorzubeugen, auf Folgendes aufmerksam gemacht werden.

Kondakow und *Lutschinin* haben [Journ. f. pr. Ch. **62**, 17-27] u. a. bei der Umsetzung von Fenchylchlorid oder -bromid mit alkoholischen Kali noch stärker links drehende Producte erhalten als für das D-l-Fenchen erst angegeben ist. Diese Producte wurden als „Fenchen" bezeichnet, ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt noch unter 145°, d = etwa 0,84—0,849, n_D = etwa 1,4513—1,4570) weichen aber so bedeutend von denen des bekannten D-l-Fenchen ab, dass man es sicherlich mit Verbindungen ganz anderer Configuration zu thun hat.

Ferner möchte ich bei der Gelegenheit darauf hinweisen, dass die Genannten bei jener Zerlegung von „Fenchylchlorid" mit alkoholischen Kali neben „Fenchen" ein *festes Chlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ herausgearbeitet haben „von Geruch nach Bornylchlorid", das auch „durch seine äussere Form und seine Eigenschaften, an Glas zu haften, an Bornylchlorid erinnert" [Journ. f. pr. Cl. **62**, 11]. Dies Product wird von ihnen als secundäres Fenchylchlorid angesprochen. Ich habe dagegen Grund zu der Vermuthung, dass nicht ganz reines *Bornylchlorid* vorlag, welches seine Entstehung secundären Umformungen oder der manchmal so reichlichen Anwesenheit von Campher im Fenchon [s. diese Annal. **252**, 217] verdankt haben möchte.

Krystallisirtes Bibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, aus D-l-Fenchen.

In Besitz des sehr reinen Fenchens, von den angegebenen Eigenschaften gelang es nun, den Kohlenwasserstoff auch noch durch sein *Brom-Additionsproduct* zu characterisiren.

10 gr D-l-Fenchen werden in 5 ccm Eisessig gelöst und zu der gut gekühlten Flüssigkeit so lange eine etwa 50%ige Auflösung von Brom in Eisessig gesetzt, bis kein Brom mehr unter Entfärbung aufgenommen wird. Dabei macht sich zum Schluss eine Bromwasserstoff-Entwicklung bemerklich. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirt (besonders leicht nach Einimpfen eines Kryställchens der festen Verbindung) ein *farbloses Bromid* aus. Dasselbe entsteht keineswegs quantitativ, denn es bilden sich reichlich flüssige Nebenproducte, aber es ist dennoch für D-l-Fenchen sehr characteristisch und wird in Zukunft den Nachweis des Kohlenwasserstoffes sehr erleichtern.

Das aus Alkohol und Essigester, aus dem man es in schönen rhombischen Tafeln erhalten kann, umkrystallisirte Bromid schmilzt bei 87—88° und ist *rechtsdrehend.*

S = 0,5994, L (Essigester) = 16,2186, d = 0,928, t = 11°
p = 3,564%, l = 1 dm, $\alpha = + 1° 25'$
$[\alpha]_D = + 42,83°$

Analyse:
0,1221 gr gaben 0,1563 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$	Gefunden
Br	54,02	54,47

Mischt man das Fenchendibromid mit dem von Reychler[14]) entdeckten, bei 91—92° schmelzenden *Camphendibromid*, so findet starke Schmelzpunktsdepression statt.

---

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 900.

Nachdem das neue Fenchenbibromid einmal gewonnen war, liess sich leicht nachweisen, dass auch aus Fenchylchlorid dargestellte Präparate von D-l-Fenchen beim Bromiren dasselbe Bromid lieferten.

Oxydationsproducte des D-l-Fenchen aus Fenchylamin.

Die Oxydation von D-l-Fenchen mit Permanganat habe ich, woran eingangs erinnert wurde, schon 1898 durchgeführt und die Constitution der entstehenden Verbindungen klar gelegt. Die Versuche sind mit dem nun zu Gebote stehenden Material anderer Herkunft mit demselben Resultat wiederholt worden. Dabei möchte ich eine früher schon gemachte Beobachtung[15]) noch einmal ganz besonders hervorheben.

Reines D-l-Fenchen wird selbst bei Anwesenheit von freiem Alkali durch Permanganat *so ausserordentlich schwer* angegriffen, dass man bei unbefangener Betrachtung des chemischen Vorganges den Kohlenwasserstoff als einen *gesättigten* ansprechen muss.

4 g Fenchen, 9,3 g Kaliumpermanganat, 3,3 g Aetzkali, 180 ccm Wasser mussten bei gewöhnlicher Temperatur 50 Stunden geschüttelt werden, bis alles Permanganat verbraucht war. Bei 60—70° waren bei Anwendung desselben Mengenverhältnisses immer noch 9—10 Stunden dazu erforderlich. Nach beendeter Operation war immer noch ein Theil des Kohlenwasserstoffes unverbraucht, was schon darauf schliessen liess, dass ein Theil der bei der Operation — gemäss früheren Erfahrungen — entstehenden gesättigten α-Oxysäure eher von dem Permanganat weiter oxydirt worden war als der noch vorhandene Kohlenwasserstoff.

Aus den unter Einleiten von Kohlendioxyd eingedampften Oxydationslaugen schied sich zunächst ein schwer lösliches Kalisalz ab, aus dem Schwefelsäure eine

---

15) Diese Annal. **302**, 377. 386; **315**, 283.

Säure in Freiheit setzte, welche sich als identisch mit der früher beschriebenen *D-l-Oxyfenchensäure* erwies. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung habe ich s. Z. zu 152—153° angegeben. Neuerdings wurde für die aus Aceton umkrystallisirte Säure bei nicht zu langsamem Erhitzen meist 153—154° beobachtet. Auch die Drehungsintensität wurde ein wenig stärker gefunden[16]):

$$S = 1{,}1676;\ L(\text{Aether}) = 14{,}2577,\ d = 0{,}751,\ t = 13^\circ$$
$$p = 7{,}57 \qquad l = 1\ \text{dm},\ \alpha = -3^\circ\ 35'$$
$$[\alpha]_D = -62{,}98^\circ.$$

Die Säure zeigte im übrigen genau das früher beschriebene Verhalten, d. h., sie lieferte bei der weiteren Oxydation (am besten mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure) *Fenchocamphoron*.

Aus den letzten Mutterlaugen der Kaliumsalze, aus denen sich das oxyfenchensaure Kalium ausgeschieden hatte, konnte beim Ansäuern eine andere Säure abgeschieden werden, die nach genügendem Umkrystallisiren bei 205—206° schmolz und sich als *Apocamphersäure* erwies.

Diese Säure war früher bei der Oxydation von Fenchocamphoron mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten worden[17]). Der Einwand war möglich, dass bei dieser Behandlung die Salpetersäure umlagernd gewirkt haben könne. Bei dem jetzigen Versuch war nun die Apocamphersäure augenscheinlich aus der Oxyfenchensäure so gebildet worden, dass intermediär entstandenes Fenchocamphoron in *alkalischer Lösung* sogleich weiter oxydirt worden war. Um diese so wichtige Reaction ganz sicher zu stellen, wurden 9 g ganz reine *D-l-Oxyfenchensäure* (Schmelzp. 154°) zu je 1 g folgender Behandlung unterworfen.

1 g Säure wurde in 2 g Kali und 20 ccm Wasser gelöst, dazu eine Auflösung von 2,3 g Kaliumpermanganat

---

16) Diese Annal. 302, 378. Gefunden $[\alpha]_D = -56{,}75^\circ$ und $56{,}84^\circ$.

17) Diese Annal. 300, 317; 315, 291.

in 80 ccm heissem Wasser gegeben und die Lösung in einem doppelwandigen Kupfergefäss etwa 2 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit war das Permanganat verbraucht. Im Reactionsproduct fand sich eine geringe Menge *Fenchocamphoron.* Die in der üblichen Weise aufgearbeitete Oxydationslauge enthielt noch ziemlich viel unangegriffene Oxyfenchensäure, Oxalsäure und *Apocamphersäure,* welche sich, wie erst schon bemerkt, in den Mutterlaugen anreichert. Die Säure wurde wie früher identificirt, d. h. in das Anhydrid übergeführt, das bei 177° schmolz. Weiter wurde das Anhydrid in die *Anilsäure* abgewandelt, die nach dem Umkrystallisiren aus Aceton bei 214—214,5° schmolz und zur Analyse kam:

0,1307 g gaben 0,3304 CO_2 und 0,0861 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$	Gefunden
C	68,92	68,94
H	7,33	7,37.

Unter der Voraussetzung, dass der Apocamphersäure (Camphopyrsäure) die Constitution zukommt, welche man als sicher gestellt ansieht, hat durch die vorstehenden Versuche, die von mir früher aufgestellte Formel für die *D-l-Oxyfenchensäure* und das zugehörige *Fenchocamphoron,* als des *wahren niederen Homologen* des *Camphers,* vollkommene Bestätigung gefunden. Die Abbau-Reactionen können sich lediglich in folgendem Sinne vollzogen haben:

```
                     /CO₂H
CH₂—CH——C<              CH₂—CH——CO            CH₂—CH—COOH
|    |    |  \OH        |    |    |           |    |
|    C(CH₃)₂ |  ——→     |    C(CH₃)₂ |  ——→   |    C(CH₃)₂
|    |    |             |    |    |           |    |
CH₂—CH——CH₂             CH₂—CH——CH₂           CH₂—CH—COOH
D-l-Oxyfenchensäure     Fenchocamphoron       Apocamphersäure.
 Schmelzp. 154°
```

Was den weiteren Rückschluss betrifft, dass dem *D-l-Fenchen* die Formel zuzuschreiben sei:

```
CH2—CH———C : CH2
|    |          |
|   C(CH3)2     |
|    |          |
CH2—CH———CH2
```

so steht dem nur die wiederholt betonte äusserst schwere Angreifbarkeit des Kohlenwasserstoffs durch Permanganat im Wege. Das chemische Verhalten steht hier im Widerspruch mit dem physikalischen Befund, denn aus der gefundenen Molekularrefraction für das D-l-Fenchen müsste man auf das Vorhandensein einer Aethylenbindung schliessen, und zwar in Form einer *Methen*-bindung, da die Molekularrefraction für den Kohlenwasserstoff stets etwa um den Betrag zu hoch gefunden worden ist, welchen ich bei Methen-Kohlenwasserstoffen festgestellt habe[18]. Die neueren Erfahrungen haben aber doch wieder gezeigt, dass Abweichungen, welche hinsichtlich der Molekularrefraction hervortreten, nicht *immer* eindeutige Schlüsse erlauben, in sofern ein beobachtetes Inkrement statt durch eine mehrfache Kohlenstoffbindung auch durch eine intracyklische Bindung in bestimmter Lage veranlasst sein könnte. Vorläufig fehlt es diesbezüglich noch an genügend reichhaltigem Beobachtungsmaterial, aber es ist doch heut weniger als früher die Möglichkeit — die ich schon vor längerer Zeit in Betracht gezogen habe[19]) — von der Hand zu weisen, dass das *D-l-Fenchen* vielleicht einen Dreiring enthalten könnte und dass dem Kohlenwasserstoff nicht die obige Formel zukommt, sondern dass er etwa das tricyklische System

```
          CH2
         /    \
CH2——C————CH
|    |          |
|   C(CH3)2     |
|    |          |
CH2—CH———CH2
```

[18]) Diese Annal. 347, 316 und 360, 37.

[19]) Diese Annal. 302, 386.

vorstellt. Eine Thatsache, welche sehr dafür spricht, dass das D-l-Fenchen mindestens intermediär in einen Kohlenwasserstoff dieser Art sich umwandeln kann, wird im folgenden Kapitel besprochen werden.

III. d-Limonen und Cineol aus Fenchylamin.

Die höher als Fenchen siedende Fraction aus der Umsetzung des Fenchylaminnitrits stellte nach mehrfachem Fractioniren über Natrium ihren Siedepunkt recht scharf zwischen 175—178° ein. Diese Fraction zeigte folgende physikalische Eigenschaften:

$d_{18}=0,869$, $n_D=1,4717$ bei 18°.

Vergleicht man diese physikalischen Constanten mit den für das *Fenchen* gefundenen und oben angegebenen (nämlich $d=0,869$, $n_D=1,4724$), so wird man nothwendig zu dem Schluss geführt, es müsse hier ein dem Fenchen sehr nahe stehender Kohlenwasserstoff vorliegen. Die nähere Untersuchung zeigte aber, dass diese allein aus dem physikalischen Befund anfangs gezogenen Schlussfolgerungen völlig irreführend waren.

Im Gegensatz zu der D-l-Fenchen führenden Fraction wurden die um 175° siedenden Bestandtheile von Permanganat sehr schnell angegriffen. Abgesehen von niederen Fettsäuren wurden aber keine characteristischen Oxydationsproducte aufgefunden. Ganz anders wie Fenchen verhielt sich die Fraction 175° auch bei dem Versuch, sie nach dem Bertram-Helle'schen Verfahren mit Eisessig und Schwefelsäure in einen Alkohol überzuführen. Es wurde dabei ein Product von wenig verändertem Siedepunkt und limonenartigem Geruch erhalten, das einen reichen Gehalt an *Terpinen* aufwies, wie durch Gewinnung des characteristischen bei 155° schmelzenden *Terpinennitrosits* aus dem Präparat mit Sicherheit dargethan wurde. Entscheidend für die Aufklärung der

Natur der vorliegenden Ausgangssubstanz war ein Bromirungsversuch.

Bei der Bromirung in Eisessiglösung wurde aus der Fraction 175—178° eine reichliche Quantität eines *Bromids* gewonnen, das aus leichter löslichen und schwerer löslichen Antheilen bestand. Die leichter rein heraus zu arbeitenden schwerer löslichen Antheile schmolzen bei 125° und bildeten nach der Krystallisation aus Essigester gestreifte Krystalle von dem characteristischen Habitus des *Dipententetrabromids*. Dass diese Substanz wirklich vorlag, bestätigte eine Analyse.

0,0931 g gaben 0,1536 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$	Gefunden
Br.	70,15	70,21.

Aus den leichter löslichen Antheilen des Bromids konnte man durch vielfaches Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Essigester eine Substanz herausreinigen, welche die characteristische Form des *Limonentetrabromids* aufwies, bei 102—103° schmolz und sehr stark *rechts*drehend war.

Ein noch nicht ganz vollständig von Dipententetrabromid befreites Präparat zeigte $[\alpha]_D = + 60,19^0$.

Durch die mitgetheilten Thatsachen ist sichergestellt, dass der aus dem Fenchylamin entstandene, um 175° siedende Kohlenwasserstoff ein Gemenge von *Rechts-Limonen* und *Dipenten* vorstellt. Es wurde das übrigens noch durch Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das *Nitrosochlorid* bestätigt, das seinerseits in *Carvoxim* und Carvon durch die bekannten Reactionsfolgen abgewandelt wurde. Auch die Entstehung von *Terpinen* bei der Inversion des Kohlenwasserstoffs erscheint nun selbstverständlich. Ebenso stimmte ja der Siedepunkt 175—178°. Warum war aber die Dichte und der Brechungsexponent so abweichend und dem Fenchen so ähnlich gefunden?

Meine alten Erfahrungen[20]) führten mich da bald auf die richtige Spur. Starke Verschiebungen des specifischen Gewichts bei gleichbleibendem Siedepunkt und verhältnissmässig geringer Veränderung des Brechungsexponenten bewirkt bei den Kohlenwasserstoffen vom Limonentypus die Anwesenheit von *Cineol*. Der Gedanke, diese Verbindung in Umsetzungsproducten des Fenchylamins aufzusuchen, hätte sonst gewiss ganz fern gelegen. Die bis dahin für unnöthig gehaltene Analyse der „Kohlenwasserstofffraction" vom Siedepunkt 175° machte zunächst die Vermuthung hinsichtlich der Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Products zur Gewissheit:

1. 0,2110 g gaben 0,6615 CO_2 und 0,2178 H_2O.
2. 0,1708 g „ 0,5357 CO_2 „ 0,1758 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden	
C	88,17	85,50	85,54
H	11,85	11,55	11,51
		97,05	97,05.

Der Sauerstoffgehalt der Fraction ist also in der That recht erheblich. Wenn er seine Ursache in einem Cineolgehalt hatte, so musste sich dessen Anwesenheit durch die so ungemein scharfe Cineolprobe[21]) leicht nachweisen lassen. Etwas von der Fraction 175° wurde daher mit Ligroïn vermischt, stark abgekühlt und trockenes BrH-Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit entstanden reichlich Krystalle, die nach dem Abpressen und Zersetzen mit Natronlauge Cineol abschieden, das sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerklich machte.

Dass das *Dipenten* aus dem Fenchylamin nicht direct sondern nur secundär entstanden ist und zwar als Racemisierungsproduct aus d-Limonen oder als Umwandlungsproduct aus Cineol kann als sebstverständlich

---

[20]) Diese Annal. 245, 204 ff.
[21]) Diese Annal. 246, 280.

betrachtet werden. Wie ist aber nun diese höchst unerwartete Bildung von *Limonen* und von *Cineol* aus *Fenchylamin* zu erklären?

Man kann diese Reaction m. E. vorläufig am einfachsten deuten, indem man die „*Tricyklen*"-Form des D-l-Fenchen zu Grunde legt, welche ich oben schon gegeben habe. Aus einer Verbindung dieses Bau's kann durch einfache Hydrolyse die Entstehung von Limonen und Terpineol und damit also auch die Bildung von Terpin und Cineol (des inneren Anhydrides des Terpins) gedeutet werden, wie aus folgendem Schema ersichtlich wird:

$+ 2H_2O$

Limonen

Cineol.

Dabei kann vollkommen dahingestellt bleiben, ob im D-l-Fenchen schon ein Tricyklen vorliegt, oder ob es ein Methen-Kohlenwasserstoff ist, der sich intermediär zu jenem abwandelt.

IV. Ueberführung von D-l-Fenchen in Isofenchylalkohol.

Bertram und Helle[22]) haben bekanntlich gezeigt, dass, wenn man Fenchen (aus Fenchylchlorid bereitet) mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt, eine Hydratation zu *Isofenchylalkohol* erfolgt. Dabei wurden neben dem festen bei 61—62° schmelzenden Isofenchylalkohol auch viel flüssige Antheile erhalten.

Das D-l-Fenchen aus Fenchylamin lässt sich auf die entsprechende Weise sehr gut in Isofenchylalkohol verwandeln, nur hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Methode von Bertram und Helle in sofern etwas zu modificiren, dass die Concentration der Schwefelsäure etwas stärker gewählt und die Dauer des Erhitzens verlängert wird.

30 g von dem D-l-Fenchen (aus Fenchylamin) vom Siedepunkt 157—158° wurden mit 75 g Eisesssig und 15 g Schwefelsäure von 50% mindestens 12 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 50—60° erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben, das saure Destillat neutralisirt, das abgehobene Oel (Acetat des Alkohols) mit alkoholischem Kali (1 KOH.: 5 Alkohol) gekocht, wieder mit Wasserdampf destillirt und dabei fractionirt aufgefangen. Nachdem der Aethylalkohol übergegangen ist, folgt ein noch nicht erstarrendes Oel

---

[22]) Journ. f. pr. Ch. 61 (1900), 300.

in nur geringfügiger Menge. Dann geht sofort erstarrender Isofenchylalkohol über. Die Ausbeute an festem Alkohol steigerte sich mit der Zeitdauer, welche bei der Hydratation eingehalten wurde. Im günstigsten Fall wurden 60% vom angewandten Fenchen an festem, von flüssigen Antheilen[23]) ganz freien Isofenchylalkohol erhalten.

Das Präparat siedete zwischen 201—202° und vereinigte sich mit Carbanil zu einem nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 106—107° schmelzenden *Urethan.*

Kohlenwasserstoff aus Isofenchylalkohol.

Schon Bertram und Helle[24]) haben durch Wasserabspaltung aus Isofenchylalkohol ein „Isofenchen" hergestellt, den Kohlenwasserstoff aber nicht eingehender untersucht. Um die Verbindung kennen zu lernen, wurde sie auf folgendem Wege bereitet.

10 g Isofenchylalkohol wurden in 5 g Benzol gelöst und mit 7 g geschmolzenem Chlorzink 50 Minuten im Oelbad auf 120° erhitzt. Das mit Dampf überdestillirte Product wurde dann getrocknet und über Natrium fractionirt. Bei der angewandten kleinen Menge Substanz war eine scharfe Siedepunktsbestimmung des gegen 155° siedenden Products nicht möglich. Aber Bertram und Helle haben schon für das auf entsprechende Weise dargestellte Präparat den Siedepunkt zu 155—156° festgelegt und gefunden, dass es *rechtsdrehend* ist. Nicht untersucht war bisher das Verhalten des Kohlenwasserstoffes bei der *Oxydation* aber gerade dies kennen zu lernen war von besonderer Bedeutung.

2,7 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4,6 g Kaliumpermanganat, 1,6 g Aetznatron und 90 ccm Wasser bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt. Die Hälfte des angewandten Kohlenwasserstoffes blieb bei der ziemlich

---

[23]) In den flüssigen Antheilen scheint etwas gewöhnlicher Fenchylalkohol enthalten zu sein.

[24]) l. c. Seite 303.



schnell verlaufenden Oxydation unverbraucht, gut characterisirte Oxydationsproducte konnten nicht isolirt werden. Als aber der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff unter entsprechenden Bedingungen nochmals der Oxydation unterworfen wurde, fand sich unter den Oxydationsproducten ein schwer lösliches Natriumsalz vor, aus dem durch Schwefelsäure eine bei 138° schmelzende Säure in Freiheit gesetzt wurde, welche sich als völlig identisch mit der bei der Oxydation von D-d-Fenchen entstehenden *D-d-Oxyfenchensäure* erwies.

Damit ist erwiesen, *dass aus Isofenchylalkohol und aus Fenchylalkohol* (durch das Fenchylchlorid hindurch) *ein und dasselbe Fenchen und zwar D-d-Fenchen* entstehen kann. Doch scheint der aus Isofenchylalkohol gewinnbare Kohlenwasserstoff ebensowenig einheitlich zu sein, wie der aus Fenchylalkohol abgeleitete.

Dass das D-d-Fenchen eine *Methen*-Gruppe enthält, lässt sich wegen der Entstehung einer α-Oxysäure bei der Oxydation annehmen.

Da nun im Folgenden bewiesen werden wird, dass *Fenchylalkohol* und *Isofenchylalkohol* (bzw. Fenchon und und Isofenchon) *einen verschiedenen Bau des Kohlenstoffsceletts aufweisen*, so ist es wohl möglich, dass D-l-Fenchen und D-d-Fenchen isomere Methen-Kohlenwasserstoffe (oder eventuell tricyklische Kohlenwasserstoffe) mit ganz verschiedener Anordnung der Kohlenstoffatome vorstellen, welche eben mit derjenigen der Muttersubstanzen correspondirt.

Ehe aber der Bau des D-d-Fenchen *experimentell* ebensoweit geklärt ist, wie es für D-l-Fenchen schon der Fall ist, scheint es mir müssig, sich in weiteren Speculationen über den Punkt zu ergehen. Ueber eine inzwischen aufgefundene *synthetische* Bildungsweise des D-d-Fenchen werde ich demnächst Gelegenheit nehmen zu berichten.

V. Ueber Isofenchon.

Ueber das Isofenchon ist noch sehr wenig bekannt geworden. Der krystallisirte Isofenchylalkohol lässt sich sehr leicht in folgender Weise zu dem ganz reinen Keton abwandeln.

20 g Isofenchylalkohol werden mit 40 ccm Eisessig versetzt und 30 g käufliches Chromtrioxyd[25]) gelöst in 33 ccm Schwefelsäure von 1,25 eingetragen. Das Gemisch wird unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Oxydation beendet ist, dann mit Wasserdampf abgeblasen und zu dem Destillat überschüssiges essigsaures Semicarbazid gegeben. Nach Verlauf weniger Stunden hat sich bereits das *Semicarbason des Isofenchon* in Form feiner Nädelchen vollständig abgeschieden, während für Bildung des Fenchonsemicarbazons beinah eben soviel Wochen nöthig sind[26]).

Das *Isofenchon-Semicarbason* ist ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und schmilzt bei 221—222°.

0,1388 g gaben 0,3208 CO_2 und 0,1136 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_3$	Gefunden
C	63,08	63,26
H	9,15	9,19

Das Präparat ist schwach *links*drehend:

S = 0,2152, L (Methylalkohol) = 16,945, d = 0,800, p = 1,254, t = 11°, l = 1 dm, $\alpha = -0^\circ\ 5'$

$$[\alpha]_D = -8{,}27^\circ.$$

Aus dem Semicarbazon lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) das Keton leicht in *völlig reinem* Zustand abscheiden.

Das *Isofenchon* siedet constant bei 201° (also etwas höher als Fenchon) und erstarrt erst bei sehr starkem Abkühlen (CO_2 und Aether) zu einer amorphen campher-

---

[25]) Da das käufliche Präparat selten ganz rein, und meist etwas feucht ist, wurde etwas mehr als die berechnete Menge angewandt.

[26]) Diese Ann. **353**, 210.

ähnlichen Masse. Die Constanten wurden wie folgt gefunden:[27])

$_{18,5} = 0,943$, $n_D = 1,4621$ bei 18,5°.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden
M	44,11	44,32

Im 1 dm-Rohr ergab sich $\alpha_D = 9° 35'$.

Das *Oxim* schmilzt wie schon Bertram und Helle gefunden haben bei 82°.

Gegen *Brom* verhält sich das Isofenchon ganz anders als Fenchon. Während letzteres mit Brom bei Ausschluss von Feuchtigkeit ein krystallinisches, rothes *Additions*product liefert, welches bei gewöhnlicher Temperatur ungewöhnlich haltbar ist[28]), wirkt Brom auf Isofenchon leicht substituirend ein.

Monobrom-Isofenchon.

Gleiche Moleküle Isofenchon und Brom werden unter Abkühlen vermischt. Nach einiger Zeit macht sich eine lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung bemerklich und es scheiden sich aus der dickflüssig gewordenen Masse Krystalle ab. Man wäscht mit Wasser, falls noch unverbrauchtes Brom vorhanden ist, unter Zusatz von

---

27) Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um die Constanten mitzutheilen, welche für ein aus seinem reinen Semicarbazon regenerirtes *d-Fenchon* gefunden wurden:
Siedep. 192—193°, $d_{18} = 0,948$, $n_D = 1,46355$ bei 18°
M = 44,21 α_D (im 1 dm Rohr) = + 59° 30′, $[\alpha]_D = +62,76°$.
In alkoholischer Lösung nimmt, wie auch früher gefunden war, die Drehungsintensität des Fenchons zu:
S = 1,0964, L (Alkohol) = 6,8702, d = 0,814, t = 18°
p = 13,76 %, l = 1 dm, $\alpha = +7° 40'$, $[\alpha]_D = +68,43°$.
Die Werthe stimmen gut mit den früher am *l-Fenchon* ermittelten (diese Annal. 272, 103) überein, während die (damals allerdings nur in alkoholischer Lösung bestimmte) Drehung für d-Fenchon, vielleicht in Folge eines geringen Camphergehaltes, ein wenig höher gefunden wurde. (Diese Annal. 263, 132.)

28) Ich bewahre ein solches Präparat schon etwa 16 Jahre auf, ohne dass es eine Veränderung erlitten hat.

etwas schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, presst die Krystalle ab und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol um. Man erhält gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 56—57°.

0,1968 g gaben 0, 1550 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$	Gefunden
Br	34,60	33,60

Das Bromid ist sehr stark *links*drehend.

S = 0,2642, L, (Alkohol) = 10,6548, d = 0,806, t = 15°.
p = 2,42°/₀, d = 1 dm, α = — 8° 12′
$[\alpha]_D$ = —164, 1°.

Oxydation des Isofenchon zu Isofenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Im Gegensatz zum Fenchon wird Isofenchon von Permanganat verhältnissmässig leicht angegriffen und zu einer mit Camphersäure isomeren Säure oxydirt, die ich *Isofenchocamphersäure* benennen will.

Auf je 1 g Isofenchon wurden 2,1 g MnO_4K, 1 g KOH und 100 ccm Wasser für den Oxydationsansatz benutzt. Die auf etwa 70° erwärmte Mischung wird in geschlossenem Gefäss auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Nach etwa 8 Stunden ist die Oxydation beendet. Die Aufarbeitung erfolgt in gewöhnlicher Weise. Die als Oxydationsproduct in annähernd quantitativer Ausbeute entstehende Säure weist folgende Eigenschaften auf:

Die Säure ist in heissem Wasser sehr viel löslicher als in kaltem und kann aus dem zehnfachen Gewicht kochenden Wasser gut umkrystallisirt werden. In Aether ist sie sehr leicht, in Benzol schwerer, in Ligroïn gar nicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 158—159° gefunden, aber schon oberhalb 140° beginnt die Säure feucht zu werden. (Anhydridbildung?)

Analyse der freien Säure:

0,1745 g gaben 0,3852 CO_2 und 0,1263 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$	Gefunden
C	59,97	60,20
H	8,06	8,10.

Analyse des Silbersalzes:

0,3985 g gaben 0,4250 CO_2 und 0,1221 H_2O und 0,2725 AgCl[29]).

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$	Gefunden
C	28,98	29,08
H	3,41	3,43
Ag	52,18	51,47.

Die Säure ist *links*drehend:

S = 0,2971, L(Aether) = 11,1182, d = 0,736, t = 11°
p = 2,608, l = 1-dm, α = —0° 15′
$[\alpha]_D$ = —12,75°.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Säure entsteht neben Kohlenwasserstoff eine wie Phoron riechende an Semicarbazid gehende Verbindung.

Wenn man grössere Mengen der Isofenchocamphersäure darstellen will, so hat man übrigens nicht nöthig von reinem Keton auszugehen. Man kann mit Vortheil auch den festen Isofenchylalkohol mit der berechneten Menge Permanganat direct zu der Säure oxydiren, wodurch zugleich bewiesen ist, dass bei der Oxydation des Alkohols zum Keton in der saueren Lösung keine Configurationsverschiebung eintritt[30]). [Es

---

[29]) Da dem bei der Verbrennung hinterbliebenen Silber etwas Kupferoxyd beigemischt war, wurde die salpetersaure Lösung des Rückstands mit Salzsäure gefällt.

[30]) Semmler spricht (Chem. Zeit. 1905, No. 108) die Ansicht aus: „dass der Isofenchylalkohol ein stereoisomerer Fenchylalkohol ist, und dass erst bei der Oxydation mit Chromsäure die Umlagerung des Pentoceansystems stattfindet, wobei alsdann das Isofenchon entsteht.“

wurden z. B. aus 20 g rohem Isofenchylalkohol bei directer Oxydation mit Permanganat 22 g Isofenchocamphersäure erhalten.] Auch die Berechtigung der Annahme[31]), dass der Isofenchylalkohol ein *tertiärer* Alkohol sei, dürfte jetzt ausreichend widerlegt sein. Dafür ist durch den Nachweis, dass der Abbau des *Isofenchon* mit Permanganat ganz anders verläuft als der des *Fenchon* zum ersten Mal experimentell bewiesen, *dass beide Ketone eine ganz verschiedene Constitution besitzen.*

Die Bildung einer isomeren Camphersäure aus dem Isofenchon beweist weiter, dass im Isofenchon die Gruppierung

```
C—C—CH2
|  |   |
|  C   |
|  |   |
C—C—CO
```

enthalten ist. Ueber die Stellung der drei Methylgruppen kann man bisher nur Vermuthungen aussprechen. Ob die von Semmler[32]) jüngst angenommene Formel

```
            CH3
             |
      H2C—C——CO
        |    |     |
        |   CH2    |
CH3\    |    |     |
     >C——CH——CH2
CH3/
```

zufällig das Richtige trifft, kann erst die weitere Untersuchung zeigen, die fortgesetzt wird.

VI. Racemisch-inactive Verbindungen der Isofenchon-Reihe.

Man kannte bisher nur die vom d-Fenchon abgeleiteten Verbindungen der Isofenchon-Reihe. Es war aber sehr wünschenswerth, die entsprechenden Körper

---

31) Kondakow, Z. f. pr. Chem. 62 (1900) 29.

32) Handbuch III, Seite 569.

aus l-Fenchon herzustellen, um dann auch zu den *racemisch-inactiven* Verbindungen gelangen und deren Eigenschaften feststellen zu können.

Als Ausgangsmaterial für die einschlägigen Versuche wurde l-Fenchon benutzt, das aus Thujaöl stammte, dem das Thujon durch Fortoxydation mit Permanganat entzogen war[33]). Das Präparat wurde oximirt und im Ganzen 270 g reines gut krystallisirtes *l-Fenchonoxim* erhalten. Dabei wurde die Gelegenheit benutzt, die optischen Constanten des Oxims zu controlliren[34]).

S=0,7192, L(Alkohol)=24,1282, d=0,807, t=11°, t=1-dm
p=2,894% α=—1° 6′
[α]D = —47,09°.

Dies Präparat wurde zu Fenchylamin reducirt und die Base in der oben beschriebenen Weise mit salpetriger Säure in Umsetzung gebracht. Durch fractionirte Destillation wurde in gleichfalls schon erörterter Weise das entstandene Kohlenwasserstoffgemisch herausgearbeitet und als Hauptfraction ein bei 155—156° siedendes *L-d-Fenchen* erhalten, welches im 1 dm-Rohr bei 14° $\alpha_D = +29°$ aufwies.

Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs wurde der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Dabei lieferte er nur *eine* bei 153—154° schmelzende α-Oxysäure (eine bei 138° schmelzende Säure konnte nicht aufgefunden werden). Der Kohlenwasserstoff entspricht in seinem Verhalten also ganz dem D-l-Fenchen. Nur schien es, als wenn das L-d-Fenchen von Permanganat schneller angegriffen würde als das correspondirende D-l-Fenchen.

Um die Reinheit des L-d-Fenchens zu controlliren, wurde durch Bromiren das *Bibromid* $C_{10}H_{16}Br_2$ hergestellt, welches — wie die Spiegelbildform — bei 87—88° schmolz. Ein zum Zweck der Gewinnung der *Racemform* hergestelltes Gemisch gleicher Theile des Bi-

33) Diese Annal. 272, 103 (1892).
34) „ „ 272, 104. Anmerkung.

bromids aus D-l- und L-d-Fenchen schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 62°.

Die Hauptmenge des zu Gebote stehenden L-d-Fenchens wurde nun durch Hydratation in *Isofenchylalkohol* übergeführt, welcher mit 65% Ausbeute erhalten wurde. Aus dem Alkohol wurde das *Urethan* und dann das *Isofenchon* hergestellt, aus dem fernerhin das zugehörige *Oxim* und durch Oxydation die *Isofenchocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, bereitet wurde.

Alle Präparate der l-Fenchon-Reihe zeigten genau dieselben Schmelzpunkte wie die der d-Fenchon-Reihe, so dass in dieser Beziehung sowie hinsichtlich der Darstellung auf das früher Mitgetheilte verwiesen werden kann. Nur das über die Drehungsintensität der zugehörigen bei 158—159° schmelzenden *Isofenchocamphersäure* Ermittelte mag hier besonders aufgeführt werden, als Beweis dafür, dass man es hier unzweifelhaft mit der Spiegelbildform der erst beschriebenen Bicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ zu thun hat.

S=1,0885, L(Aether)=5,721, t=18°, d=0,778
p=15,98%, l=1-dm, $\alpha = +1° 32'$

$$[\alpha]_D = +12,32°.$$

Im Uebrigen genügt es, in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte der optisch *activen* Verbindungen der D- und der L-Reihe denen der durch Vermischung der Componenten dargestellten *racemisch inactiven* gegenüber zustellen, um eine leichte Orientirung zu ermöglichen.

	Aktiv	Racemisch inactiv
Urethan des Isofenchylalkohols $C_{10}H_{17}O.CONHC_6H_5$	107°	94°
Semicarbazon des Isofenchon	221—222°	223—224°
Oxim des Isofenchon	82°	133°
Isofenchonbromid $C_{10}H_{15}BrO$	56—57°	46—47°
Isofenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$	158—159°	174—175°

Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Ueber die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsproducte, Pseudobromide und Pseudochloride;

von *Th. Zincke.*

(Eingelaufen am 6. Juni 1908.)

(Dreiundzwanzigste Mittheilung).

Ueber die Einwirkung von Brom auf p-Diphenol-methyläthylmethan: Pseudobromide und Chinone des p-sec.-Butylphenols;

von *Th. Zincke* und *J. Goldemann*[1]).

Durch Einwirkung von Brom auf *Tetrabromdiphenol-dimethylmethan*

I. $HO\text{-}C_6H_2Br_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}C_6H_2Br_2\text{-}OH$

hat Zincke[2]) zum Theil in Gemeinschaft mit Grüters zwei gut characterisirte *Pseudobromide* des *p-Isopropyl-*

---

[1]) Dissertation, Marburg 1906.

[2]) Diese Annal. 343, 75 u. 349, 67. (1905 u. 1906.)

phenols erhalten, ein *Hexa-* und ein *Heptabromid*, welchen er, als Phenole aufgefasst, die folgenden Formeln giebt[3]):

II. $CH_3—CBr—CHBr_2$ | Br, H, Br, Br | OH

III. $CH_3—CBr—CHBr_2$ | Br, Br, Br, Br | OH

Beide Bromide zeichnen sich dadurch aus, dass sie leicht in beständige *Isopropylidenchinone* (IV und V) und weiter in Derivate mit ungesättigter Seitenkette (VI u. VII) übergeführt werden können.

IV. $CH_3—C—CHBr_2$ | Br, H, Br, Br | O

V. $CH_3—C—CHBr_2$ | Br, Br, Br, Br | O

VI. $CH_3—C{=}CBr_2$ | Br, H, Br, Br | OH

VII. $CH_3—C{=}CBr_2$ | Br, Br, Br, Br | OH

Diese interessanten Resultate haben uns veranlasst, auch das nächste Homologe, das *Diphenolmethyläthylmethan* (VIII) in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Neue Gesichtspunkte haben diese Versuche leider nicht ergeben, wir haben die beiden erwarteten Pseudobromide erhalten, auch die zugehörigen Chinone liessen sich darstellen, aber die weiteren Versuche haben wenig befriedigende Resultate geliefert. Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des einen *Pseudobromids*. Hiernach erscheint es nicht ausgeschlossen, dass es Pseudobromide giebt, welche nicht in *Methylenchinone* übergeführt werden können.

---

[3]) Ebenda 349, 68.

Gegen Brom verhält sich das *Diphenoläthylmethylmethan:*

VIII. HO—C_6H_4—C(CH_3)(C_2H_5)—C_6H_4—OH

genau wie die entsprechende Dimethylverbindung (I), in Eisessiglösung entsteht ein *Tetrabromderivat* (IX), das mit salpetriger Säure leicht in eine *Dibromdinitroverbindung* übergeht.

IX. HO—$C_6H_2Br_2$—C(CH_3)(C_2H_5)—$C_6H_2Br_2$—OH

X. HO—$C_6H_2(Br)(NO_2)$—C(CH_3)(C_2H_5)—$C_6H_2(Br)(NO_2)$—OH

Beim Behandeln mit Brom ohne Lösungsmittel spaltet sich das Tetrabromderivat (IX) in *Tribromphenol* und in ein *Hexabromid* des *p-sec-Buthylphenols*, wenn in der Kälte gearbeitet wird. Beim Erhitzen entsteht dagegen ein *Heptabromid.* Der Verlauf der Reaction ist wohl ebenso zu denken, wie bei dem *Diphenoldimethylmethan*[4]).

Die Constitution dieser beiden Bromide hat sich experimentell noch nicht feststellen lassen; wir nehmen an, dass die Vertheilung der Bromatome die gleiche ist, wie in den entsprechenden Spaltungsproducten des *Diphenoldimethylmethans* (II u. III); dann würde dem *Hexabromid* die Formel XI, dem *Heptabromid* die Formel XII zukommen, beide als Phenole formulirt.

XI. C_2H_5—CBr—$CHBr_2$; Ring: Br, H, Br, Br, OH

XII. C_2H_5—CBr—$CHBr_2$; Ring: Br, Br, Br, Br, OH

4) Diese Annal. 343, 76.

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff, welche bei dem *Heptabromid* viel schwieriger erfolgt, wie bei dem früher untersuchten Heptabromid (III) erhält man die zugehörigen *Butylidenchinone*

XIII.

$C_2H_5—C—CHBr_2$
‖
Br H
Br Br
O

XIV.

$C_2H_5—C—CHBr_2$
‖
Br Br
Br Br
O

Mit den Chinonen haben wir nur wenig Umwandlungen durchführen können; durch Addition von Bromwasserstoff gehen sie wieder in die Pseudobromide über, mit Essigsäureanhydrid entstehen die *Diacetate* der entsprechenden Phenolalkohole, welch letztere sich eigentlich durch Wasseraddition aus den Chinonen bilden sollten, aber auf diese Weise nicht erhalten werden konnten. Auch die Versuche, eine Umlagerung in die isomeren, ungesättigten Phenole zu erzielen, oder sie zu reduciren, haben zu sicheren Resultaten bis jetzt nicht geführt. Vielleicht ist dieser Misserfolg darauf zurückzuführen, dass wir nicht mit genügend grossen Mengen haben arbeiten können.

Bei einigen Versuchen haben wir aus dem *Heptabromderivat* neben dem *Hexabromchinon* (XIV) eine bromärmere Verbindung — ein *Pentabromchinon* — erhalten, verschieden von dem schon erwähnten. Aber nur einmal ist es gelungen, diese Verbindung in reinerem Zustand zu gewinnen. (Vergl. den experimentellen Theil. Anmerkung.)

Vielleicht verdankt dieses *Pentabromchinon* seine Entstehung dem Vorhandensein einer geringen Menge eines zweiten *Heptabromids*, dem die Formel XV zukommen würde, während das fragliche Chinon durch die Formel XVI ausgedrückt werden könnte.

XV. $C_2H_4Br—CBr—CH_2Br$ (Ring: Br, Br, Br, Br; OH) XVI. $C_2H_3—C—CH_2Br$ (Ring: Br, Br, Br, Br; O)

Dass dem *Heptabromid* an und für sich die Formel XV zukommt, halten wir für wenig wahrscheinlich, dann hätte es möglich sein müssen, das zweite *Pentabromchinon* leicht und sicher zu gewinnen.

Auch von *Salpetersäure* wird das *Tetrabrom-p-diphenolmethyläthylmethan* (IX) leicht gespalten; bei der Einwirkung in Eisessiglösung bilden sich nebeneinander *2,6-Dibrom-4-nitrophenol* und *2-Brom-4,6-dinitrophenol*

(Ring: OH; Br, Br; NO_2) (Ring: OH; NO_2, Br; NO_2)

Bei stärkerer Einwirkung entsteht *Pikrinsäure.*

Experimenteller Theil.

p-Diphenolmethyläthylmethan.

(Formel: HO–C_6H_4–C(CH_3)(C_2H_5)–C_6H_4–OH)

Die Verbindung ist nach der Methode von Diarin durch Condensation von Phenol mit Methyläthylketon dargestellt worden; die Darstellung gelingt aber weniger leicht, wie die der entsprechenden Dimethylverbindung[5];

---

[5]) Diese Annal. 343, 85. (1905.)

als Condensationsmittel diente gasförmige Salzsäure, alle anderen Condensationsmittel gaben weniger gute Resultate.

Ein Theil Methylaethylketon wird mit drei Theilen Phenol gemischt und die Mischung in einer Stöpselflasche mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Gut verschlossen bleibt die Mischung dann unter täglichem, kräftigem Durchschütteln bei Zimmertemperatur solange stehen, bis eine Probe bei längerem Durchkneten mit Wasser krystallinisch wird, was meistens erst nach einigen Wochen der Fall ist. Die Gesamtmenge wird dann in dieser Weise mit häufig erneuertem Wasser bearbeitet und schliesslich das Condensationsproduct vom noch vorhandenen Phenol durch fractionirte Fällung getrennt, Man löst dazu in möglichst wenig Natronlauge und verdünnt stark mit Wasser, ölige Nebenproducte scheiden sich aus und werden entfernt. Die klare alkalische Flüssigkeit wird nach und nach mit Salzsäure neutralisirt; man fügt anfangs nur wenig Säure zu und wartet, bis die Fällung krystallinisch geworden ist. Scheiden sich noch ölige Beimengungen ab, so müssen sie entfernt werden. Man erhält so ein weisses krystallinisches Product, frei von Phenol, welches in der Lauge bleibt. Die Ausbeute beträgt 70—80% der berechneten. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man aus Benzol unter Zusatz von etwas Benzin oder aus verdünnter Essigsäure um.

Das *Diphenolmetylätylmethan* krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 124—125°. In Aether, Eisessig und Alkohol ist es leicht löslich, nicht ganz so leicht in Benzol, schwer in Benzin. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

0,1502 g gaben 0,4363 CO_2 und 0,1066 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2$	Gefunden
C	79,29	79,23
H	7,49	7,98

Die *Diacetylverbindung* ist flüssig geblieben. Die *Dibenzoylverbindung* krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmelzp. 140—141°, sie wurde durch Schütteln der alkalischen Lösung der *Diphenolverbindung* mit Benzoylchlorid dargestellt.

0,1956 g gaben 0,5740 CO_2 und 0,1071 H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_4$	Gefunden
C	79,96	79,67
H	5,82	6,10

Tetrabrom-p-diphenolmethyläthylmethan.

$$HO\text{-}C_6H_2Br_2\text{-}C(CH_3)(C_2H_5)\text{-}C_6H_2Br_2\text{-}OH$$

Man löst das Diphenolmethyläthylmethan in 4—5 Theilen Eisessig und setzt unter Abkühlen 3 Theile Brom hinzu. Die Mischung bleibt ein bis zwei Tage stehen; die ausgeschiedene Krystallmasse wird stark abgesaugt, mit wenig Eisessig angerührt und nochmals abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Thon krystallisirt man aus Eisessig um. Die Ausbeute beträgt bis zu 85—90% der berechneten.

Das *Tetrabromderivat* krystallisirt in dicken, weissen Nadeln vom Schmelzp. 155°, in Aether, Alkohol, Benzol ist es leicht löslich, etwas weniger in Eisessig, schwer in Benzin. Alkali löst es farblos und ohne Veränderung.

I. 0,1678 g gaben 0,2100 CO_2 und 0,0388 H_2O.
II. 0,2012 g „ 0,2697 AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}Br_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	34,41	34,28	—
H	2,53	2,59	—
Br	57,32	—	57,04

Von Brom wird das Tetrabromderivat schon in der Kälte unter Bildung eines Pseudohexabromids gespalten;

mit Natriumnitrit in Eisessiglösung behandelt, geht es in ein Dibromdinitroderivat über. Salpetersäure wirkt ebenfalls spaltend, es entstehen *Bromnitrophenole* bw. *Pikrinsäure* (vergl. unten).

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure leicht darstellbar. Weisse Nadeln vom Schmelzp. 174°. In Eisessig, Alkohol, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin

0,2185 g gaben 0,2535 Ag Br.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_4O_4$	Gefunden
Br	49,82	49,37

Einwirkung von Salpetersäure. Wird das Tetrabromderivat in 5—6 Theilen Eisessig gelöst und Salpetersäure (1,4—1,5 spez. Gewicht) zugesetzt, so tritt Spaltung ein; es entsteht *2,6-Dibrom-4-nitrophenol und 2-Brom-4,6-dinitrophenol.* Ersteres scheidet sich krystallinisch aus und kann leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 139—140°.

0,2051 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 11,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2NO_3$	Gefunden
N	4,72	4,97

Die *Dinitroverbindung* bleibt in Lösung, man fällt mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig oder mit Hilfe der schwerlöslichen Alkalisalze. Die erhaltenen schwachgelben Nadeln schmolzen bei 118—119°.

0,2078 g gaben 0,1484 Ag Br.

	Berechnet für $C_6H_3BrN_2O_5$	Gefunden
Br	30,40	30,39

Beim Kochen mit Salpetersäure (1,4 sp. Gew.) geht das Tetrabromid in Lösung und beim Erkalten scheidet sich *Pikrinsäure* in schönen Blättchen ab; die Ausbeute ist gut.

Dibromdinitro-p-diphenolmethyläthylmethan.

```
        Br  H      CH3   H  Br
         ____       |    ____
    HO<      >----C----<      >OH
         ‾‾‾‾       |    ‾‾‾‾
        NO2 H      C2H5  H  NO2
```

Das Tetrabromderivat wird in Eisessig gelöst und in der Kälte nach und nach mit überschüssigem festem Natriumnitrit ersetzt. (Auf 2 Theile Tetrabromid 1 Theil.) Man lässt einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus verdünnter Essigsäure oder aus Benzin-Benzol um.

Kleine gelbe compacte Krystalle vom Schmelzpunkt 146—147°; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, viel weniger in Benzin. Die Salze sind stark gefärbt. *Alkali* und *Ammonsalz* gelbroth, in Wasser löslich, *Calcium-* und *Barymsalz* intensiv roth, in Wasser unlöslich.

I. 0,1644 g gaben 0,2369 CO_2 und 0,0442 H_2O.
II. 0,1668 g „ 0,1276 Ag Br.
III. 0,2467 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 14° und 751,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{16}H_{14}Br_2N_2O_6$	I.	II.	III.
C	39,17	39,30	—	—
H	2,88	3,01	—	—
Br	32,68	—	32,55	—
N	5,73	—	—	5,81

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Gelblichweisse Nadeln vom Schmelzp. 144—145°, leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwer in Benzin.

0,1691 g gaben 0,1119 Ag Br.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_8$	Gefunden
Br	27,85	28,16

Einwirkung von Brom auf Tetrabrom-p-diphenol-methyläthylmethan.

Brom ohne Lösungsmittel führt sofort Spaltung des Tetrabromderivats herbei; es entsteht *Tribromphenol* und je nach den Bedingungen ein *Hexa-* oder ein *Heptabromderivat* des *p-sec-Butylphenols*. Beide sind *Pseudobromide*, ihre Constitution hat aber experimentell nicht festgestellt werden können; wir interpretiren sie in derselben Weise wie die entsprechenden *Pseudobromide* aus *Diphenoldimethylmethan*[6]). Der Verlauf der Reaction ist jedenfalls in beiden Fällen der gleiche. (Vergl. auch die Einleitung.)

Pseudo-p-tribrom-sec.-butyltribromphenol.

(Pseudohexabrom-p-sec.-butylphenol).

C_2H_5 $CHBr_2$ / CBr / H / Br H / Br Br / O

oder

C_2H_5 $CHBr_2$ / CBr / Br H / Br Br / OH

Das Tetrabromderivat wird in einem Kölbchen mit soviel Brom übergossen, dass es in Lösung geht; auf 1 g Tetrabromid genügen 0,6—0,7 ccm Brom. Man verschliesst lose mit einem Glasstopfen, lässt unter häufigem Umschütteln 15—20 Stunden stehen und dunstet dann das überschüssige Brom rasch ab. Der Rückstand wird in warmen Benzol gelöst und das gleiche Volum Benzin zugesetzt; allmählig krystallisirt ein Theil des entstandenen *Pseudobromids* aus, gegen 25 $^0/_0$ der berechneten Menge. Der Rest, etwa ebensoviel, bleibt mit dem *Tribromphenol* in Lösung; trotz der verschiedenen Löslichkeit ist eine weitere Trennung der beiden Ver-

6) Diese Annal. 349, 68.

bindungen kaum zu erreichen[7]). Man verarbeitet das Gemisch am besten auf das gleich zu besprechende Chinon. Auch wenn man das Rohproduct direct mit warmen Benzin auszieht, erhält man keine besseren Resultate, eine entsprechende Menge des Pseudobromids geht mit in Lösung.

Das *Hexabrompseudobromid* krystallisirt aus Benzol-Benzin in farblosen, stark glänzenden, kleinen Prismen vom Schmelzp. 154—155°; bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein. In Aceton, Aether, Benzol, heissem Eisessig ist es leicht löslich, in Benzin löst es sich schwer.

I. 0,1846 g gaben 0,1294 CO_2 und 0,0208 H_2O.
II. 0,1694 g „ 0,3061 Ag Br.

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_6O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	19,24	19,12	—
H	1,29	1,26	—
Br	76.91	—	76,90

Das *Hexabromid* zeigt durchaus das Verhalten der Pseudobromide, ist aber nicht so reactionsfähig wie manche anderen, weil das zunächst entstehende Chinon sehr beständig ist. Die Abspaltung von Bromwasserstoff und die Ueberführung in das entsprechende *Pentabrombutylidenchinon* gelingt sehr leicht; die Acetonlösung des Pseudobromids färbt sich auf Zusatz von Wasser sofort gelb und beim Abdunsten hinterbleibt das Chinon. Auch beim Erhitzen mit Methylalkohol und mit Eisessig und Natriumacetat entsteht das Chinon, die Lösungen färben sich tief gelb und werden erst beim längeren Erhitzen heller, sie enthalten dann alkalilösliche Producte. Mit

---

[7]) Das *Tribromphenol* kann dem Gemisch nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Soda entzogen werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde es in feinen, bei 90—92° schmelzenden Nadeln erhalten. (Gef.: 72,28 Br, Ber.: 72,50 Br.) Mit Alkali giebt das Gemisch ein grünes Natriumsalz in Folge von Chinhydronbildung. Die Erscheinungen sind die gleichen wie bei dem Product aus Diphenoldimethylmethan. (Vergl. diese Annal. 343, 89. Anmerkung.)

verdünntem Alkali übergossen, wird das Pseudobromid gelb; auch hier entsteht Chinon. Essigsäureanhydrid reagirt in der Kälte glatt unter Bildung der Acetylverbindung; Brom führt bei 100° das Hexabromid in das unten beschriebene *Heptabromid* über.

Acetylderivat des Hexabrom-p-sec.-butylphenols.

C_2H_5—CBr—$CHBr_2$

(Benzolring mit Br, H, Br, Br; unten OC_2H_3O)

Bei der Darstellung muss Erhitzen vermieden werden, da sonst Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet. Das fein gepulverte Hexabromid wird mit Essigsäureanhydrid übergossen und vorsichtig etwas conc. Schwefelsäure zugefügt; auf 2 g Bromid, 5 ccm Anhydrid und 5 Tropfen Schwefelsäure. Das Pseudobromid geht beim Schütteln in Lösung; man lässt einige Zeit stehen, giesst dann auf Eis und krystallisirt aus Alkohol um.

Farblose Prismen vom Schmelzp. 142°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Benzin; in Alkali unlöslich.

0,1788 g gaben 0,3033 Ag Br.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_6O_2$	Gefunden
Br	72,05	72,18.

p-Dibrom-sec.-butylidentribromchinon
(Pentabrom-sec.-butylidenchinon).

C_2H_5—C—$CHBr_2$

(Chinonring mit Br, H, Br, Br; unten O)

Das Chinon bildet sich sehr leicht aus dem Pseudobromid; Zusatz von Wasser zur Acetonlösung, Schütteln der Lösung in Aether oder Benzol mit Natriumacetat- oder Sodalösung führt zum Ziel. Die besten Resultate haben wir nach der folgenden Methode erhalten: 1 Theil Hexabrompseudobromid wird in 10 Theilen Aether gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum einer 10%igen Natriumacetatlösung kräftig durchgeschüttelt. Der Aether färbt sich sofort intensiv gelb, er wird von der wässerigen Lösung getrennt und langsam verdunsten gelassen, wobei das Chinon in dicken goldgelben Krystallen zurückbleibt, die zur Reinigung mit etwas Aether abgewaschen werden.

Sehr gut lässt sich das Chinon auch aus den Mutterlaugen von der Darstellung des *Hexabrompseudobromids* gewinnen. Man verdünnt diese Laugen mit dem gleichen Volum Aether und schüttelt dann mit dem halben Volum einer 10%igen Sodalösung kräftig durch. Das vorhandene *Tribromphenol* geht zum grössten Theil in die Sodalösung, während das *Pseudobromid* Bromwasserstoff abgiebt und *Chinon* liefert. Man lässt die gelbe ätherhaltige Lösung abdunsten und krystallisirt wiederholt aus Benzol oder aus Eisessig um.

Das *Pentabrombutylidenchinon* krystallisirt aus Benzol in goldgelben, verwitternden Prismen, aus Eisessig in glänzend gelben, luftbeständigen ähnlichen Formen vom Schmelzp. 182—183°. In Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, Aether und Eisessig, in Benzin, Methyl- und Aethylalkohol löst es sich schwer.

I. 0,2014 g gaben 0,1631 CO_2 und 0,0264 H_2O.
II. 0,1524 g „ 0,2631 Ag Br.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_7Br_5O$	I	II
C	22,10	22,09	—
H	1,30	1,47	–
Br	73,65	—	73,44.

Das Chinon ist sehr beständig und geht nicht leicht Additionsreactionen ein; aus heissem Eisessig lässt es sich umkrystallisiren, auch bei längerem Kochen tritt keine Veränderung ein. Nach Zusatz von essigsaurem Natron wird die heisse Lösung aber bald farblos, die entstehende Verbindung ist sodaunlöslich, aber noch nicht in reinem Zustand erhalten worden. Auch Methyl- und Aethylalkohol wirken nur langsam auf das Chinon ein, erst nach längerem Kochen werden die Lösungen farblos, beim Abdunsten hinterbleibt eine weisse, sodalösliche Substanz; eine einfache Addition scheint aber nicht stattgefunden zu haben.

Gegen Zinnchlorür verhält sich das Chinon wie die entsprechende Verbindung aus Diphenoldimethylmethan [8]). In essigsaurer Lösung tritt Reduction ein, die entstehende farblose Verbindung ist alkalilöslich, hat aber noch nicht in den krystallisirten Zustand übergeführt werden können; sie dürfte ein Pentabromderivat mit der ungesättigten Seitenkette: CHBr sein. Auch von alkalischer Zinnchlorürlösung wird das Chinon verändert; verläuft die Reaction in gleicher Weise wie bei dem Jsopropylidenchinon (loc. cit.), so entsteht das isomere Phenolderivat mit der Seitenkette; CBr_2. Leider ist auch hier die Reinigung nicht gelungen.

1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltribromphenolacetat.

C_2H_5—$C(OC_2H_3O)$—$CHBr_2$

Br, H, Br, Br (Benzolring), OC_2H_3O

Das feingepulverte Pentabrombutylidenchinon wird mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid übergossen und etwas conc. Schwefelsäure zugesetzt. Das Chinon geht

[8]) Diese Annal. 249, 78 und 79.

allmählich farblos in Lösung; man lässt einige Zeit stehen, giesst dann in Eiswasser und krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol um:

Das *Diacetat* bildet farblos glänzende Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 164—165°; es ist in Aceton, Benzol und warmem Alkohol leicht löslich, viel weniger in Benzin; in Alkali ist es unlöslich.

0,1659 g gaben 0,2425 Ag Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_5O_4$	Gefunden
Br	61,99	62,20.

Das *Diacetat* lässt sich leicht verseifen, das entsprechende Phenolderivat scheint aber nicht zu entstehen, sondern, wie in der Diphenyldimethylmethanreihe, eine ungesättigte Verbindung[9]).

Pseudo-p-tribrom-sec.-butyltetrabromphenol

(Pseudoheptabrom-p-sec.-butylphenol).

C_2H_5
H — $CBr—CHBr_2$
Br, Br, Br, Br
O

oder

$C_2H_5—CBr—CHBr_2$
Br, Br, Br, Br
OH

Das Tetrabromderivat wird im Einschmelzrohr mit 2 Theilen Brom übergossen, 10—12 Stunden stehen gelassen, dann zugeschmolzen und 8—9 Stunden auf 100° erhitzt. Wegen der starken Bromwasserstoffentwicklung ist es zweckmässig, das Rohr nach 4—5 Stunden zu öffnen, wieder zuzuschmelzen und dann die Reaction zu Ende zu führen. Nach dem Abdunsten des Broms wird der Rückstand in wenig Benzol gelöst, das gleiche Volum Benzin zugesetzt und mehrere Tage stehen gelassen.

9) Diese Annal. 343, 94 und 349, 78.

Ein Theil des entstandenen Heptabromids scheidet sich dann aus, der Rest bleibt mit dem Tribromphenol in Lösung und wird direct auf das Chinon verarbeitet. Man erhält so 20 % der berechneten Menge an Pseudobromid.

Das *Heptabrompseudobromid* krystallisirt aus Benzol-Benzin in farblosen glänzenden Nadeln, welche unter Zersetzung bei 190—191° schmelzen. In Aceton, heissem Eisessig und heissen Benzol ist es leicht löslich, nicht ganz so leicht in Aether, in Benzin schwer löslich.

I. 0,1518 g gaben 0,1018 CO_2 und 0,0195 H_2O.
II. 0,1684 g. „ 0,3154 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_7Br_7O$	Gefunden I	Gefunden II
C	17,08	17,45	—
H	1,00	1,25	—
Br	79,64	—	79,51.

In seinem Verhalten gleicht das Heptabromid dem oben beschriebenen Hexabromderivat; es ist aber auffallend beständig. Die Lösung in Aceton bleibt auf Zusatz von Wasser farblos, erst beim Erwärmen tritt Gelbfärbung ein; der grösste Theil des Pseudobromids bleibt aber unverändert und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, an der Luft verwitternden Nadeln aus. Beim Kochen mit Methylalkohol tritt keine Abspaltung von Bromwasserstoff ein, das Pseudobromid lässt sich aus Methylalkohol umkrystallisiren. In ätherischer Lösung verändert es sich beim Schütteln mit Natriumacetatlösung nicht, mit Sodalösung tritt aber sofort Gelbfärbung und Chinonbildung ein. In Aceton- oder Methylalkohollösung stellt sich dagegen mit Natriumacetatlösung sofort Gelbfärbung ein, die aber bei überschüssigem Acetat rasch verschwindet, es entstehen farblose sodalösliche Verbindungen, deren Reinigung nicht gelungen ist, sie sind nicht krystallinisch geworden. Langsam erfolgt die Einwirkung von Natriumacetat in Eisessiglösung, aber auch hier bildet sich schliesslich ein farb-

loser, sodalöslicher Körper. Mit Essigsäureanhydrid reagirt das Pseudobromid, wenn Erwärmung vermieden wird, in glatter Weise, es entsteht die entsprechende Acetylverbindung.

Acetylderivat des Heptabrom-p-sec-butylphenols.

$C_2H_5—CBr—CHBr_2$

Br Br

Br Br

OC_2H_3O

Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Hexabromverbindung und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Farblose glänzende Prismen vom Schmelzp. 130—131°. In Eisessig, Alkohol, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin; in Alkali unlöslich.

0,1742 g gaben 0,3084 Ag Br.

	Berechnet für $C_{12}H_9Br_7O_2$	Gefunden
Br	75,15	75,34

p-Dibrom-sec.-butylidentetrabromchinon.

(Hexabrom-sec.-butylidenchinon).

$C_2H_5—C—CHBr_2$

Br Br

Br Br

O

Die Darstellung dieses Chinons ist in Folge der grossen Beständigkeit des Heptabromids weniger leicht. Mit wässerigem Aceton oder durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumacetatlösung kommt man nicht zum Ziel; Schütteln mit Sodalösung in ätherischer oder benzolischer Lösung führt indessen Chinonbildung herbei. Die Reaction verläuft aber nicht glatt, es bilden

sich viel unkrystallisirbare Nebenproducte und das Chinon ist selten ausreichend rein, obwohl es meistens gut krystallisirt; es bilden sich augenscheinlich gleichzeitig bromärmere Producte[10]). Bei Ausschluss von Wasser gelingt aber die Darstellung des Chinons mit Hülfe von Soda.

Man löst das *Heptabrompseudobromid* in Benzol und kocht länger mit entwässerter Soda am Rückflusskühler, filtrirt und lässt nach Zusatz von Benzin langsam verdunsten. Das Chinon scheidet sich in kleinen gelben Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin gereinigt.

Auch die Mutterlauge von der Darstellung des Pseudobromids kann in der gleichen Weise auf Chinon verarbeitet werden. Zur Entfernung von beigemengten Tribromphenol ist mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol nöthig.

Das *Hexabrom-sec.-butylidenchinon* krystallisirt aus Benzol in kleinen gelben Prismen vom Schmelzp. 174—175°, etwas höher erhitzt, tritt Zersetzung ein.

---

[10]) Am glattesten verläuft die Reaction, wenn man das Hexabromid in Benzollösung kurze Zeit mit dem gleichen Volum einer 10%igen Sodalösung schüttelt. Die so erhaltenen Producte krystallisiren aus Benzol in anscheinend einheitlichen kleinen Prismen; die Schmelzpunkte waren aber bei verschiedenen Darstellungen nicht die gleichen, sie lagen zwischen 150 und 165°. Auch der Bromgehalt wechselte; gefunden wurde: 76,26; 75,21; 74,47 pCt Brom. Einmal gelang es bei diesen Versuchen, durch gestörte Krystallisation ein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzp. 156° zu erhalten, dessen Bromgehalt für ein *Pentabromchinon* stimmte.

0,1809 g gaben 0,3137 Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_5Br_5O$	Gefunden
73,92	73,79.

Aus der Mutterlauge liess sich durch häufiges Umkrystallisiren das oben beschriebene *Hexabromchinon* gewinnen. (Vergl. im Uebrigen die Einleitung.)

In Aceton ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzol und in Eisessig, schwer in Benzin und in Methyl- und Aethylalkohol.

I. 0,2088 g gaben 0,1447 CO_2 und 0,0230 H_2O.
II. 0,1640 g „ 0,2970 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_6Br_6O$	Gefunden I	Gefunden II
C	19,30	19,36	—
H	0,97	1,26	—
Br	77,16	—	77,07.

Das *Hexabromchinon* gleicht in seinem Verhalten dem oben beschriebenen Pentabromchinon; wie dieses ist es wenig reactionsfähig. Es kann mit Eisessig lange Zeit gekocht werden, ohne dass Einwirkung erfolgt; auf Zusatz von Natriumacetat wird die Lösung aber bald farblos unter Bildung einer alkaliunlöslichen Verbindung. Gegen Methylalkohol ist es sehr widerstandsfähig, erst bei andauerndem Kochen tritt Veränderung ein. Zinnchlorür wirkt sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer Lösung ein, die entstehenden Verbindungen sind nicht untersucht worden. Essigsäureanhydrid addirt sich bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure leicht an das Chinon unter Bildung einer Diacetylverbindung. Bromwasserstoff-Eisessig führt das Chinon wieder in das Heptabrompseudobromid über.

1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltetrabromphenolacetat.

C_2H_5—C—(OC_2H_3O)—$CHBr_2$

Br Br

Br Br

OC_2H_3O

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Pentabromverbindung, reinigt zunächst durch

Umfällen aus Eisessiglösung und schliesslich durch Abdunsten der methylalkoholischen Lösung.

Kleine körnige Krystalle von auffallend ungenauem Schmelzpunkt; sie erweichen gegen 70° und sind erst bei 90° geschmolzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Benzin ist die Verbindung leicht löslich.

0,1426 g gaben 0,2211 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_6O_4$	Gefunden
Br	66,28	65,98.

(Vierundzwanzigste Mittheilung.)

Ueber Tetrachlor- und Tetrabromdioxybenzhydrol und Umwandlungsproducte;

von *Th. Zincke* und *E. Birschel*[1]).

Die Versuche, um die es sich hier handelt, liegen schon weit zurück; sie sind im Anschluss an die Untersuchungen von Zincke und Krügener über die *Bromderivate* des *p-Dioxydiphenylmethans*[2]) angestellt worden, welche zeigten, dass sowohl das *Heptabromid* dieser Reihe wie auch das entsprechende Oxyderivat in *Hexabromoxybenzylidenchinon* übergeführt werden kann. Die drei folgenden Formeln drücken diese Beziehungen aus:

OH — Br, Br, Br — CHBr — Br, Br, Br — OH ⟶ OH — Br, Br, Br — CH = — Br, Br, Br — O ⟵ OH — Br, Br, Br — CHOH — Br, Br, Br — OH

1) Dissertation Marburg 1900.

2) Diese Annal. 330, 62.

Ein gleiches Verhalten erwarteten wir von der Muttersubstanz der Oxyverbindung, dem *Dioxybenshydrol*; wir hofften, dass es möglich sein würde, diese Verbindung oder doch das entsprechende Bromid in das *Oxybensylidenchinon* umzuwandeln. Unsere Versuche sind aber von vornherein daran gescheitert, dass die Darstellung des *Dioxybenshydrols* aus *Dioxybensophenon* nicht gelungen ist. Wir haben dieselben üblen Erfahrungen gemacht wie früher v. Baeyer und Burkhardt[3]).

Dagegen lässt sich das *Tetrabrom-* und das *Tetrachlordioxybensophenon* zu den entsprechenden *Benshydrolen* (I u. II) reduciren, wenn auch keineswegs leicht und glatt.

I.

Br Br
HO⟨ ⟩—CH—⟨ ⟩OH
Br OH Br

II.

Cl Cl
HO⟨ ⟩—CH—⟨ ⟩OH
Cl OH Cl

Mit den so dargestellten Benzhydrolderivaten sind dann einige Umwandlungen durchgeführt worden, welche die Reihe der hierhergehörigen Verbindungen ergänzen. Bemerkenswerth ist, dass auch hier, genau wie bei den Hexabromverbindungen[4]), das Auftreten von unbeständigen

[3]) Es sind viele Reductionsversuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden, immer erhielten wir harzige Substanzen, welche sich in Alkali mit blauvioletter Farbe lösten. Diese Färbung deutet darauf hin, dass chinoïde Verbindungen vorhanden sind. Möglicherweise verliert das zunächst entstehende *Dioxybenshydrol* Wasser unter Bildung des Bensylidenchinons, aus welchem dann die weiteren Producte entstehen.

[4]) Diese Annal. 330, 76 u. 80.

chinoïden Formen neben den beständigen normalen beobachtet wurde.

Beim Behandeln mit Bromwasserstoff, bzw. Chlorwasserstoff in Eisessiglösung gehen die Benzhydrolderivate (I u. II) sehr leicht in *Pseudohalogenide* über. Dargestellt haben wir ein *Pseudochlorid* und ein *Pseudobromid*, denen, als Phenole aufgefasst, die folgenden Formeln zukommen.

III.

Cl Cl Cl Cl; HO–C₆H₂–CH(Cl)–C₆H₂–OH

IV.

Br Br Br Br; HO–C₆H₂–CH(Br)–C₆H₂–OH

Beide Verbindungen verhalten sich wie das von Zincke und Krügener untersuchte *Heptabromid* des *p-Dioxydiphenylmethans* (loc. cit.), sie sind aber in mancher Beziehung noch reactionsfähiger.

Bei der Reduction entstehen die entsprechenden *Dioxydiphenylmethanderivate:*

V.

Cl Cl Cl Cl; HO–C₆H₂–CH_2–C₆H₂–OH

VI.

Br Br Br Br; HO–C₆H₂–CH_2–C₆H₂–OH ;

das Auftreten einer chinoïden Form konnte aber nicht beobachtet werden. Sehr leicht erfolgt die Abspaltung

von Halogenwasserstoff unter Bildung der zugehörigen *Benzylidenchinone:*

VII.

Cl Cl
O=C₆H₂=C(H)–C₆H₂–OH
Cl Cl

VIII.

Br Br
O=C₆H₂=C(H)–C₆H₂–OH ,
Br Br

welche mit Soda tiefviolette Salze liefern.

Die Darstellung des gechlorten Chinons bietet aber Schwierigkeiten, da es sehr leicht Wasser zurückhält und sich damit verbindet, wobei zunächst eine *chinoïde Verbindung* entsteht, die wir durch die Formel

IX.

Cl H Cl
O=C₆H₂<CH(OH)–C₆H₂–OH
Cl Cl

ausdrücken. Sie giebt wie die Chinone mit Soda ein dunkelviolettes Salz, ist aber unbeständig und geht schon beim Umkrystallisiren in die stabile Form, in die Trioxyverbindung (Formel II) über. Auch das gebromte Chinon hält Wasser zurück und geht unter Umständen in das chinoïde Wasserproduct über, in Berührung mit wässerigem Aceton entsteht aber sofort die stabile Form, das *Dioxybenzhydrolderivat* (Formel I).

Die wasserhaltigen Chinone (VII und VIII) sind lichtempfindlich; die rothe Farbe geht am Licht in eine fast weisse über. Es handelt sich hierbei im Wesentlichen um eine Aufnahme von Wasser, die durch das Licht beschleunigt wird. Im Dunkeln aufbewahrte Vergleichspräparate behielten in derselben Zeit ihre rothe Farbe. Ganz aufgeklärt sind diese Vorgänge aber noch nicht.

Sehr leicht lassen sich die beiden Pseudohalogenide auch in die farblosen, alkalilöslichen *Methoxyderivate:*

X.

Cl Cl

HO$\langle\;\rangle$—CH—$\langle\;\rangle$OH

Cl | Cl

OCH_3

XI.

Br Br

HO$\langle\;\rangle$—CH—$\langle\;\rangle$OH

Br | Br

OCH_3

überführen; als Zwischenproducte entstehen die Chinone, welche ihrerseits Methylalkohol addiren. Chinoïde Formen waren nicht zu erhalten; die Chinone gaben direct die alkalilöslichen Verbindungen.

Mit Eisessig und Natriumacetat entstehen aus beiden Pseudohalogeniden, genau wie aus dem Heptabromid von Zincke und Krügener, Verbindungen von chinoïden Character, welche mit Soda in die tief gefärbten Salze der Chinone übergehen[5]).

Eigenartig ist dann wieder das Verhalten der beiden *Pseudohalogenide* gegen Essigsäureanhydrid; es ist uns nicht gelungen, sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die normalen Acetylverbindungen

Br Br

$C_2H_3OO$$\langle\;\rangle$—CH—$\langle\;\rangle$$OC_2H_3O$

Br | Br

Br

Cl Cl

$C_2H_3OO$$\langle\;\rangle$—CH—$\langle\;\rangle$$OC_2H_3O$

Cl | Cl

Cl

überzuführen; immer entstand das *Triacetylderivat* der *Dioxybenzhydrolverbindung.* Auch durch Zusatz von

---

[5]) Diese Annal. 330, 79.

Schwefelsäure, die bei dieser Reaction ausserordentlich beschleunigend wirkt, sind wir nicht zum Ziel gekommen. Die normalen Acetylverbindungen lassen sich hier nur mit Hilfe von Halogenacetyl darstellen.

Diese Erfahrungen zeigen aufs Neue, das auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *Pseudohalogenide* zunächst das Chinon entsteht und dieses dann Halogenwasserstoff und Anhydrid, bzw. Halogenacetyl addirt[6]). Im vorliegenden Fall tritt diese Reaction zurück, das entstandene Chinon reagirt nur mit dem Anhydrid und dann muss die Acetylverbindung des s. g. Wasserproductes entstehen; letzteres ist hier das ursprüngliche *Tetrahalogendioxybenzhydrol.*

Experimenteller Theil.

I. Derivate des p-Dioxybenzophenons.

Tetrabrom-p-dioxybenzophenon[7]).

Br H H Br
HO<⟨ ⟩>—CO—<⟨ ⟩>OH
Br H H Br

Diese Verbindung ist bereits von v. Baeyer und Burkhardt[8]) beschrieben worden, welche den Schmelz-

---

[6]) Zincke, Diese Annal. 320, 145. (1902.)

[7]) Das p-Dioxybenzophenon haben wir nach der Methode von v. Baeyer und Burkhardt (diese Ann. 202, 126) durch Schmelzen von Phenolphtalein mit Aetzkali dargestellt; die Ausbeute betrug bis 75% der berechneten. Grössere Mengen reinigt man am besten durch Lösen in 10%iger heisser Sodalösung und Kochen mit Thierkohle. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Dioxybenzophenons aus, der Rest wird durch Essigsäure gefällt und sofort abfiltrirt.

[8]) Diese Annal. 202, 131. (1880.)

punkt zu 213—214° angaben. Nach unseren Versuchen liegt er, nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz, etwas höher bei 225—226°. Eine weitergehende Substitution lässt sich nicht erreichen, auch nicht bei Gegenwart von Aluminium; erhitzt man mit Brom, so tritt Spaltung der Verbindung unter Bildung von *Pentabromphenol* ein. Salpetersäure führt ebenfalls Zersetzung herbei, es entsteht *2-Brom-4,6-dinitrophenol.* Salpetrige Säure reagirt in glatter Weise unter Bildung des *Dibromdinitroderivats* (vergl. unten).

Einwirkung von Brom. Bei 100° wird die Tetrabromverbindung von Brom nicht angegriffen, erst bei 150—160° findet Einwirkung statt; in guter Ausbeute entsteht *Pentabromphenol* vom Schmelzp. 224—225°.

I. 0,2908 g gaben 0,1592 CO_2 und 0,0192 H_2O.
II. 0,1398 g „ 0,2684 AgBr.

	Berechnet für C_6HBr_5O	Gefunden I.	Gefunden II.
C	14,73	14,93	—
H	0,21	0,74	—
Br	81,79	—	81,70.

Die Acetylverbindung schmolz bei 192—193°.

Einwirkung von Salpetersäure. Wird das Tetrabromderivat mit Eisessig übergossen und dann Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) zugesetzt, so geht es unter Entwicklung von brom- und kohlendioxydhaltigen Dämpfen in Lösung; es entsteht *2-Brom-4,6-dinitrophenol,* das mit Wasser ausgefällt, mit Aether aufgenommen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Schmelzp. 118°

I. 0,1568 g gaben 0,1108 AgBr.
II. 0,1583 g „ 14 ccm Stickgas bei 756 mm Druck u. 12° T.

	Berechnet für $C_6H_3BrN_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	30,39	30,07	—
N	10,68	—	10,83.

Dibromdinitro-p-dioxybenzophenon.

Br H — H Br
HO⟨ ⟩—CO—⟨ ⟩OH
NO_2 H — H NO_2

Das Tetrabromderivat wird in der Wärme in Eisessig gelöst und nach und nach Natriumnitrit im Ueberschuss zugesetzt; man lässt unter häufigem Umrühren einige Stunden stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus Eisessig um.

Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 246°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, namentlich in der Kälte. Die Alkalisalze sind orangefarben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; die heisse wässerige Lösung erstarrt gallertartig.

I. 0,1594 g gaben 0,1960 CO_2 und 0,0211 H_2O.
II. 0,2250 g „ 12 ccm Stickgas bei 742 mm Druck u. 12° T.

	Berechnet für $C_{13}H_6Br_2N_2O_7$	Gefunden I	Gefunden II
C	33,77	33,54	—
H	1,31	1,48	—
N	6,08	—	6,18.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine derbe, schwachgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 165°. Ziemlich löslich in Eisessig und Benzol.

0,1082 g gaben 0,0742 AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}Br_2N_2O_9$	Gefunden
Br	29,29	29,18.

Tetrachlor-p-dioxybenzophenon.

Cl H — H Cl
HO⟨ ⟩—CO—⟨ ⟩OH
Cl H — H Cl

Dioxybenzophenon wird mit 10 Theilen Eisessig übergossen und Chlor eingeleitet; es tritt zunächst Lösung ein, dann aber scheidet sich das Tetrachlorderivat krystallinisch ab. Man lässt die chlorhaltige Lösung einige Zeit stehen, dunstet dann das Chlor ab, filtrirt und krystallisirt aus Eisessig um.

Farblose Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 231—232°, in Alkohol, Aether, heissem Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und Benzin.

I. 0,2384 g gaben 0,3868 CO_2 und 0,0390 H_2O.
II. 0,2792 g „ 0,4550 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_4O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	44,34	44,26	—
H	1,72	1,88	—
Cl	40,30	—	40,29.

Gegen *Salpetersäure* verhält sich die Chlorverbindung wie die entsprechende Bromverbindung; es entsteht *2-Chlor-4,6-dinitrophenol* vom Schmelzp. 113—114°.

0,3015 g gaben 0,1952 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16,22	16,01.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Feine Nadeln vom Schmelzp. 196—197°. Ziemlich löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol.

0,1568 g gaben 0,2677 CO_2 und 0,0380 H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}Cl_4O_5$	Gefunden
C	46,81	46,57
H	2,31	2,71.

II. Derivate des p-Dioxybenzhydrols.

Tetrabrom-p-dioxybenzhydrol

```
      Br  H          H  Br
HO<          >—CH—<          >OH.
      Br  H     OH   H  Br
```

Aus dem Tetrabrom-p-dioxybenzophenon durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung dargestellt, doch darf die Einwirkung nicht zu lange dauern, da sonst viel harzige Nebenprodukte entstehen. Andere Reductionsmittel: Natriumamalgam in alkoholischer oder wässrig alkalischer Lösung, Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung gaben weniger gute Resultate.

Das Tetrabromdioxybenzophenon wird mit 20 Theilen Eisessig erwärmt und nach und nach Zinkstaub eingetragen; ist alles in Lösung gegangen, so erwärmt man noch kurze Zeit, filtrirt und fällt mit Wasser aus. Zur Reinigung löst man das noch sehr unreine Rohprodukt in Methylalkohol, schüttelt mit Thierkohle, filtrirt und setzt vorsichtig Wasser zu; beim Stehen scheidet sich das Hydrolderivat krystallinisch aus, man filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol oder verdünnter Essigsäure um.

Das *Tetrabrom-p-dioxybenzhydrol* krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 173—174° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. In Aceton, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Benzin. Alkali löst es farblos, sind noch Verunreinigungen vorhanden, so tritt Violettfärbung ein. Conc. Schwefelsäure entzieht Wasser und führt Bildung des zugehörigen *Methylenchinons* herbei. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine alkaliunlösliche Verbindung, deren Bromgehalt wechselte, eine reine Verbindung lag nicht vor.

I. 0,1465 g gaben 0,1590 CO_2 und 0,0252 H_2O.
II. 0,1217 g „ 0,1714 AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_8Br_4O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	29,33	29,62	—
H	1,52	1,92	—
Br	60,13	—	59,94.

Einwirkung von Brom und von Bromkalk. Beide führen Oxydation herbei, es entsteht *Tetrabrom-p-dioxybenzophenon.* Die Einwirkung von Brom wurde ohne Lösungsmittel vorgenommen, es trat schwache Erwärmung ein und beim Abdunsten des überschüssigen Broms hinterblieb das Benzophenonderivat, das leicht gereinigt werden konnte. Für die Einwirkung von Bromkalk wurde in Eisessig gelöst, $10\,^0/_0$ige Bromkalklösung zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen, mit Wasser gefällt und umkrystallisirt.

Tetrachlor-p-dioxybenzhydrol.

```
      Cl  H           H  Cl
HO<          >—CH—<          >OH
      Cl  H     OH    H  Cl
```

Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich am besten Natriumamalgam; Zinkstaub und Eisessig gab mehr harzige Nebenproducte. Man übergiesst Tetrachlor-p-dioxybenzophenon mit etwa 20 Theilen Wasser und setzt nach und nach Natriumamalgam im Ueberschuss hinzu. Das Ende der Reaction ist schwer zu erkennen; in der Regel haben wir, nachdem alles Amalgam eingetragen war, noch 10—12 Stunden stehen gelassen, dann mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Das *Tetrachlor-p-dioxybenzhydrol* krystallisirt in kleinen derben Nadeln, welche unter Röthung und Gasentwicklung bei 179° schmelzen. In Aceton, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzol und in Benzin.

Alkali löst farblos und ohne Zersetzung; conc. Schwefelsäure löst mit rother Farbe unter Bildung von *Methylenchinon.*

I. 0,1244 g gaben 0,2004 CO_2 und 0,0256 H_2O.
II. 0,1084 g „ 0,1678 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_8Cl_4O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	44,09	43,94	—
H	2,28	2,30	—
Cl	40,07	—	40,12.

Triacetylderivat. Mit Anhydrid und Acetat dargestellt und aus Essigsäure umkrystallisirt. Kleine glänzende Tafeln vom Schmelzp. 123—124°; unlöslich in Alkali, leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol.

0,1124 g gaben 0,1340 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}Cl_4O_6$	Gefunden
Cl	29,54	29,47.

III. Pseudochloride- und -bromide und Umwandlungsproducte.

Pseudopentachlor-p-dioxydiphenylmethan.

oder

Man löst das Tetrachlor-p-dioxybenzhydrol in 5—6 Theilen Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff, lässt einige Stunden stehen und fällt dann mit conc. Salzsäure aus. Zur Reinigung löst man in kaltem Eis-

essig und setzt allmählig conc. Salzsäure zu, das Chlorid scheidet sich dann krystallisirt ab.

Das *Pseudopentachlorid* bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 134—135°, in Aceton, Eisessig und heissem Benzol löst es sich leicht, viel weniger in Benzin, die Lösungen färben sich leicht gelblich.

I. 0,1282 g gaben 0,1882 CO_2 und 0,0242 H_2O.
II. 0,0758 g „ 0,1450 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_7Cl_5O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	41,91	41,67	—
H	1,89	2,20	—
Cl	47,61	—	47,30.

Mit wässrigem Aceton in Berührung spaltet das *Pseudochlorid* sofort Chlorwasserstoff ab und geht in das Chinon über; mit Natriumacetat oder Carbonat bildet sich ein braunrothes, grün schillerndes Salz des Chinons, in Aceton mit tief violettrother Farbe löslich. Auch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht auf Zusatz von Wasser Chinon, das sich aber rasch weiter verwandelt und in das Hydrol übergeht.

Acetylderivat des Pseudopentachlorids.

```
            Cl  H          H  Cl
C2H3OO<          >—CH—<          >OC2H3O
            Cl  H   Cl     H  Cl
```

Wie schon in der Einleitung gesagt, hat sich diese Verbindung nicht mit Essigsäureanhydrid darstellen lassen, man muss Acetylchlorid anwenden.

Das Pseudochlorid wird mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr einige Zeit im Wasserbade erwärmt, das überschüssige Acetylchlorid abdunsten gelassen, der Rückstand in kaltem Methylalkohol gelöst und langsam auskrystallisiren lassen.

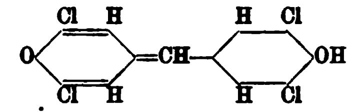
Kleine farblose dicke Nadeln, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und leicht sich ölig ab-

scheidend. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°, doch tritt schon vorher Erweichung ein.

0,1580 g gaben 0,2390 AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}Cl_5O_4$	Gefunden
Cl	38,88	38,62.

Tetrachloroxybenzylidenchinon.



Die Darstellung des Chinons bietet Schwierigkeiten, und in völlig reinem Zustande haben wir es noch nicht erhalten können. Es bildet sich, wenn eine Acetonlösung des Pseudochlorids mit Wasser versetzt wird, man erhält eine aufgequollene rothe Masse, die sehr langsam trocknet. Saugt man ab, bringt auf Thon und dann in den Exsiccator, so geht die Farbe von roth in gelblichweiss über, das Chinon hat Wasser aufgenommen und ist in das sodaunlösliche chinoïde Wasserproduct übergegangen.

I. 0,1446 g, im Vacum getrocknet, gaben 0,2282 CO_2 und 0,0336 H_2O.

II. 0,1388 g derselben Substanz gaben 0,2148 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	44,09	44,66	—
H	2,28	2,51	—
Cl	40,07	—	39,69.

Mit Soda entsteht ein dunkelviolettes Natriumsalz; beim Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin erhielt man das *Tetrachlordioxybenzhydrol*, das stabile Wasseradditionsproduct.

Auch durch Schütteln der ätherischen Lösung des Pseudochlorids mit Wasser lässt sich das Chinon nicht darstellen; es wird zu rasch Wasser aufgenommen.

Besser gelingt die Darstellung in Benzollösung, am besten aber in einer heissen Lösung von Benzin-Benzol.

Man löst das Pseudochlorid in 10 Theilen heissem Benzol, setzt 20 Theile Benzin zu, erwärmt und schüttelt nun mit dem halben Volum warmem Wasser tüchtig durch. Das *Chinon* scheidet sich als intensiv rothes Pulver aus, man saugt noch heiss ab, erwärmt wieder etwas und schüttelt von Neuem mit frischem Wasser. Nach dem Absaugen wird auf Thon abgepresst, im Vacum rasch getrocknet und dann mit etwas Benzol ausgekocht, um stets vorhandenes Wasserproduct zu entfernen.

So dargestellt bildet das *Tetrachloroxybenzylidenchinon* ein schön rothes lockeres Pulver; in Aceton ist es leicht, in Benzol, Aether, Benzin schwer löslich. Beim Erhitzen sintert es gegen 200° zusammen und schmilzt bei etwa 220°.

Das Chinon ist wasserhaltig, es scheint ein Mol. Wasser binden zu können[9]), das nur schwierig entweicht; erst bei 80—90° im Vacum findet Gewichtsabnahme statt; die Analysen haben unzureichende Werthe ergeben.

I. 0,1185 g, bei gewöhnlicher Temperatur im Vacum getrocknet, gaben 0,1926 AgCl.
II. 0,1458 g, bei 80—90° im Vacum getrocknet, gaben 0,2410 AgCl.
III. 0,1327 g einer andern Darstellung gaben 0,2216 AgCl.

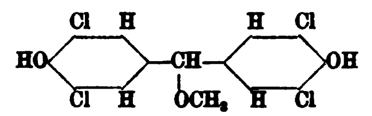
	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_4O_2$	Berechnet für $C_{13}H_6Cl_4O_2H_2O$	Gefunden I	II	III
Cl	42,22	40,07	40,18;	40,87;	41,29.

Gegen Licht ist das *Chinon* in der von uns erhaltenen Form sehr empfindlich, es nimmt bald eine gelblichweisse Farbe an und enthält dann die chinoïde Wasserverbindung. (Vgl. die Einleitung.) Im Uebrigen ist es sehr

[9]) Aehnliche Verhältnisse sind bei dem Dibrombenzylidenchinon von Zincke und Walter beobachtet worden (dies. Annal. 334, 377).

reactionsfähig, kann leicht in das *Tetrachlordioxybenzhydrol*, in die *Methoxyverbindung* und durch Eisessigsäureanhydrid in das Triacetat übergeführt werden.

Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethoxymethan.



Entsteht beim Auflösen der Pentachlorverbindung in Methylalkohol; die Reaction verläuft sehr schnell, das als Zwischenproduct auftretende Chinon macht sich kaum bemerkbar, und schon nach wenigen Minuten tritt mit Soda keine Färbung mehr ein. Man fällt dann mit Wasser und krystallisirt aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser um.

Farblose, dicke, anscheinend monokline Nadeln, ohne Zersetzung bei 142° schmelzend. Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin. Soda löst ohne Zersetzung, conc. Schwefelsäure unter Chinonbildung mit rother Farbe.

I. 0,1624 g gaben 0,2704 CO_2 und 0.0442 H_2O.
II. 0,1174 g „ 0,1818 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_4O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	45,67	5,42	—
H	2,74	3,05	—
Cl	38,54	—	38,29.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Acetat dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Kleine Prismen oder Täfelchen vom Schmelzp. 155°; leicht löslich in Eisessig, weniger in Methylalkohol, unlöslich in Alkali.

0,1264 g gaben 0,1600 AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}Cl_4O_5$	Gefunden
Cl	31,38	31,30.

Tetrachlor-p-dioxydiphenylacetoxymethan.

```
      Cl  H   H        H   Cl
 O<=======>/—CH—<======>OH    oder
      Cl  H    OC2H3O  H   Cl

        Cl  H          H   Cl
 HO<========>—CH—<========>OH
        Cl  H  OC2H3O  H   Cl
```

Man löst das Pseudopentachlorid in warmem Eisessig, setzt in ausreichender Menge krystallisirtes essigsaures Natrium hinzu und erhitzt, bis das ausgeschiedene rothe Chinon in Lösung gegangen ist und auf Zusatz von Wasser keine gelbe Färbung mehr erfolgt. Dann wird mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt.

Farblose derbe Krystalle, bei 171° unter Zersetzung schmelzend, in Eisessig und Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin. Mit Soda entsteht ein braunrothes, im trockenen Zustand grün schillerndes Salz.

I. 0,1866 g gaben 0,3092 CO_2 und 0,0484 H_2O.
II. 0,1068 g „ 0,1536 AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}Cl_4O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	45,47	45,20	—
H	2,55	2,90	—
Cl	35,82	—	35,56.

Beim Kochen mit *Essigsäureanhydrid* geht die Verbindung in die oben beschriebene *Triacetylverbindung* des *Tetrachlordioxybenzhydrols* über.

Reduction des Pentachlorpseudochlorids.

Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethan.

```
        Cl              Cl
 HO<=========>—CH2—<=========>OH
        Cl              Cl
```

Die Reduction erfolgt leicht, die Bildung eines sodaunlöslichen Productes konnte nicht beobachtet werden. Man löst das Pseudochlorid in Aether, setzt Zink im grossen Ueberschuss hinzu und dann in kleinen Mengen eine Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig. Die Reduction ist beendet, wenn eine abgedunstete Probe mit Wasser keine Färbung mehr giebt. Der Aether wird verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 185—186°, in allen Eigenschaften mit der schon anderweitig dargestellten Verbindung übereinstimmend.

0,1080 g gaben 0,1740 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_8Cl_4O_2$	Gefunden
Cl	41,97	41,77

Pseudopentabrom-p-dioxydiphenylmethan.

Br H H Br
HO<(ring)>—CH—<(ring)>OH oder
Br H | Br H Br

Br H H H Br
O<(ring)>CH—<(ring)>OH
Br H | Br H Br

Tetrabromdioxybenzhydrol wird in 5 Theilen Eisessig gelöst, die Lösung mit Bromwasserstoff gesättigt und verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der grösste Theil des Pentabromids scheidet sich ab, der Rest kann durch wässrige Bromwasserstoffsäure ausgefällt werden. Zur Reinigung krystallisirt man aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig um.

Das *Pentabromid* krystallisirt in kleinen farblosen Täfelchen vom Schmelzp. 164—165°, höher erhitzt tritt Zersetzung ein; in Aceton, Eisessig und Benzol ist es leicht löslich, weniger in Benzin.

I. 0,1152 g gaben 0,1098 CO_2 und 0,0167 H_2O.
II. 0,1228 g „ 0,1980 AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_7Br_5O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	26,23	26,00	—
H	1,19	1,62	—
Br	67,21	—	66,88.

In seinem Verhalten gleicht das Pentabromid durchaus dem oben beschriebenen Pentachlorid; es zeigt dieselben Reactionen. Auch mit dem Heptabromid von Zincke und Krügener[10]) kann es verglichen werden. Beim Kochen mit *Essigsäureanhydrid* entsteht aber nicht die normale Acetylverbindung, sondern die *Triacetylverbindung* des *Tetrabromdioxybenzhydrol*, ganz wie bei der correspondirenden Chlorverbindung; völlig rein haben wir sie aber nicht erhalten können. (Vergl. auch die Einleitung.)

Tetrabromoxybenzylidenchinon.

Im Gegensatz zu der entsprechenden Chlorverbindung ist dieses Chinon leicht zu erhalten. Es bildet sich beim Schütteln einer Lösung des Pentabromids in Aether oder Benzol-Benzin mit Wasser, wird aber am einfachsten durch Einwirkung von wässrigem Aceton dargestellt. Man löst das Pentabromid in Mengen von 1—2 g in 3 Theilen Aceton, setzt auf einmal 1 Theil Wasser zu und rührt, bis das anfangs gelbliche Product roth geworden ist, saugt rasch ab und wäscht zunächst mit verdünntem Aceton, dann mit Aether und heissem Benzol aus. Bei raschem Arbeiten erhält man auf diese Weise 60—65 % der berechneten Menge an Chinon.

[10]) Diese Annal. 330, 68.

Das *Tetrabromoxybenzylidenchinon* bildet ein rothes Pulver, welches bei 205° schmilzt und hartnäckig Wasser zurückhält; in Aether und in Benzol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in Aceton. Im krystallisirten Zustand haben wir es nicht erhalten können.

Zur Analyse wurde im Vacum bei 80—90°.getrocknet.

I. 0,2084 g gaben 0,2288 CO_2 und 0,0278 H_2O.

II. 0,1260 g „ 0,1828 Ag Br.

	Berechnet für $C_{13}H_6Br_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	30,36	29,95	—
H	1,18	1,49	—
Br	62,24	—	61,74

In seinem Verhalten stimmt das Chinon mit dem von Zincke und Krügener untersuchten Hexabrombenzylidenchinon überein, es ist aber noch reactionsfähiger und nimmt leichter Wasser auf. Mit Soda bildet es ein dunkelviolettes Natriumsalz, welches sich mit rothvioletter Farbe in Aceton löst. Beim Erwärmen mit wässrigem Aceton addirt es Wasser und geht in *Tetrabromdioxybenzhydrol* über; das Auftreten einer chinoïden Verbindung als Zwischenproduct konnte hierbei nicht beobachtet werden. Methylalkohol führt in die unten beschriebene Methoxyverbindung über; Bromwasserstoff-Eisessig bildet das Pseudobromid zurück. In wasserhaltigem Zustand wird es am Licht rasch hell; augenscheinlich ensteht so zunächst die chinoïde Wasserverbindung.

Ueberführung in Tetrabromdioxybenzhydrol. Man erwärmt das Tetrabromchinon mit verdünntem Aceton, bis die Lösung auf Zusatz von Soda nicht mehr violett wird, fällt mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol um. Farblose Nadeln, bei 173° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzend und in Allem mit der oben beschriebenen Verbindung übereinstimmend.

0,1240 g gaben 0,1750 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	60,18	60,06

Als Nebenproduct entsteht das *Tetrabromdioxybenzhydrol* bei der Darstellung des Chinons aus dem Pseudobromid, es bleibt im Aceton gelöst.

Tetrabromdioxydiphenylmethoxymethan.

Br H H Br
HO—C₆—CH—C₆—OH
Br H OCH₃ H Br

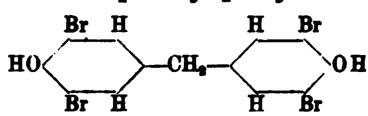
Man löst das Pseudobromid in etwas Methylalkohol, lässt kurze Zeit stehen und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol um. Farblose, anscheinend monokline Krystalle, ohne Zersetzung bei 143—144° schmelzend; leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, weniger in Benzol. Alkohol löst es farblos und ohne Veränderung, conc. Schwefelsäure mit rother Farbe unter Chinonbildung.

0,0852 g gaben 0,1172 AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_4O_3$	Gefunden
Br	58,58	58,54

Reduction des Pentabrompseudobromids.

Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan.



Man verfährt wie bei der Reduction der entsprechenden Chlorverbindung und krystallisirt aus Eisessig um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 225—226°, identisch mit dem durch Bromiren von *Dioxydiphenylmethan* dargestellten Bromid [11]).

0,1026 g gaben 0,1487 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	61,99	61,68

[11]) Diese Annal. 194, 329 und 230, 66.

II. Ueber ditertiäre Alkohole aus Phenanthronchinon;

von *Th. Zincke* und *W. Tropp*[1]).

Die vom *Phenanthrenchinon* sich ableitenden *ditertiären Alkohole* bieten nach einer Richtung hin ein besonderes Interesse, sie entsprechen in ihrer Constitution den von Zincke und Buff[2]) untersuchten *p-Dichinolen*; es erscheint möglich, dass sie durch Abspaltung von zwei Mol. Wasser in *chinoïde Kohlenwasserstoffe* übergeführt werden können, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \qquad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-C(OH)CH_3 \\ | \qquad | \\ C_6H_4-C(OH)CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-C=CH_2 \\ | \qquad | \\ C_6H_4-C=CH_2 \end{matrix}.$$

Bei den *p-Dichinolen* lässt sich diese Abspaltung mit Hülfe von Schwefelsäure erreichen; es ist Zincke und Buff aber nicht gelungen, die fraglos entstehenden *chinoïden* Verbindungen zu isoliren.

Auch die Wiederaufnahme dieser Versuche durch Fr. Schwabe[3]) hat keine befriedigenden Resultate ergeben. In einigen Fällen, so namentlich bei den Dichinolen:

---

[1]) Dissertation Marburg 1906.

[2]) Diese Annal. 341, 351.

[3]) Dissertation Marburg 1907.

$$\text{Dichinole: } HO, CH_3;\ Cl, Br;\ Br, Cl;\ HO, C_2H_5 \quad \text{und} \quad HO, CH_3;\ Cl, Cl;\ Cl, Cl;\ HO, C_2H_5$$

ist allerdings die Abscheidung gelber, chinoïder Körper möglich gewesen, die Analysen zeigten aber, dass keine reinen Verbindungen vorlagen. Erschwert wurden diese Versuche noch dadurch, dass das Ausgangsmaterial, die *Dichinole*, schwer zu beschaffen war, die Ausbeuten waren immer sehr gering.

Dieser Uebelstand fällt bei dem *Phenanthrenchinon* fort, es reagirt leicht und gut mit magnesiumorganischen Verbindungen, und ohne Schwierigkeit haben wir die folgenden vier *ditertiären Phenanthrenalkohole* oder *Phenanthrenpinakone* darstellen können [4])

$$\begin{array}{cccc}
\text{I.} & \text{II.} & \text{III.} & \text{IV.} \\
\begin{array}{l} \quad\ \ OH \\ C_6H_4-C-CH_3 \\ C_6H_4-C-CH_3 \\ \quad\ \ OH \end{array} &
\begin{array}{l} \quad\ \ OH \\ C_6H_4-C-C_2H_5 \\ C_6H_4-C-C_2H_5 \\ \quad\ \ OH \end{array} &
\begin{array}{l} \quad\ \ OH \\ C_6H_4-C-C_3H_7 \\ C_6H_4-C-C_3H_7 \\ \quad\ \ OH \end{array} &
\begin{array}{l} \quad\ \ OH \\ C_6H_4-C-C_7H_7 \\ C_6H_4-C-C_7H_7 \\ \quad\ \ OH \end{array}
\end{array},$$

welche wir in Uebereinstimmung mit Werner und Grob als *Dialkyldioxydihydrophenanthrene* bezeichnen.

In ihrem Verhalten weichen diese Oxyverbindungen,

---

4) Eine fünfte Verbindung ist während unserer Untersuchungen von Werner und Grob dargestellt worden, das *Diphenyldioxydihydrophenanthren* (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2892). Werner und Grob haben auch das zugehörige Oxyd erhalten und es in *Diphenylphenanthren* übergeführt.

welche auch als *o-Dichinole*[5]) angesehen werden können, von den p-Dichinolen der Benzolreihe ab; es ist nicht möglich, ihnen zwei Mol. Wasser zu entziehen und sie so in Kohlenwasserstoffe überzuführen. Die Oxyverbindungen gleichen vielmehr den gewöhnlichen *Pinakonen*, sie verlieren leicht ein Mol. Wasser und gehen in *Pinakoline* über. Die Verbindung I kann ohne Weiteres mit dem *Acetophenonpinakon*

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C(OH)\text{—}CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5\text{—}C(OH)\text{—}CH_3 \end{array}$$

verglichen werden, nur dass es sich bei dem Phenathrenderivat um ein ringförmiges Pinakon handelt.

Die Wasserabspaltung tritt leicht ein; sie wird durch Phosphorpentachlorid, durch verdünnte Schwefelsäure bei höherer Temperatur, durch Essigsäureanhydrid und durch Schwefelsäure in Eisessiglösung herbeigeführt.

Für die entstehenden Verbindungen kommen, wenn von einer dimolekularen Reaction abgesehen wird, drei Formeln in Betracht:

$$\begin{array}{ccc} \text{VI.} & \text{VII.} & \text{VIII.} \\ \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}C\text{—}R \\ |\qquad\quad |\ \searrow O \\ C_6H_4\text{—}C\text{—}R \end{array} & \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}C\text{—}R \\ \qquad\quad\ | \\ \qquad\quad\ R \end{array} & \begin{array}{l} C_6H_4 \\ |\qquad \searrow \\ |\qquad\ \ C\text{—}CO\text{—}R \\ |\qquad \nearrow\ | \\ C_6H_4\qquad R \end{array} \end{array}$$

[5]) Im Anschluss an die Versuche mit Phenanthrenchinon sind noch einige Versuche mit o-Chinonen der Benzol- und Naphtalinreihe angestellt worden, aber ohne besonderen Erfolg. *Tetrabrom-* und *Tetrachlor-o-chinon* werden von magnesiumorganischen Verbindungen der Hauptsache nach einfach reducirt. Bessere Resultate ergab das *Dichlor-o-naphtachinon*; hier haben wir mit Magnesiumbromäthyl ein *Dichinol* erhalten, aber nur in geringer Ausbeute, so dass weitere Versuche unterblieben sind.

Die Verbindung VIII würde dem *Pinakolin* aus Acetophenonpinakon (V) entsprechen[6]), sie müsste sich wie dieses leicht oxydiren lassen und dabei in eine Säure

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ \; | \qquad\quad \diagdown \\ C_6H_4 \text{———} C\text{—}COOH \\ \qquad\quad \diagup \\ \;\; R \diagup \end{array}$$

übergehen.

Das ist aber nicht der Fall; bei den Versuchen mit dem Pinakolin aus der Benzylverbindung (IV) haben wir keine Andeutung einer derartigen Säure erhalten können. Die Formel VIII kommt also, da die vier Verbindungen sich jedenfalls gleich verhalten, nicht in Betracht.

Wenig wahrscheinlich erscheint es auch, dass ein Pinakolin von der Formel VII entstanden ist; eine derartige Verbindung liesse sich mit dem *Tetraphenylenpinakolin* von Klinger und Lonnes[7])

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ \;| \qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}C{=}(C_6H_4)_2 \end{array}$$

vergleichen, welches durch alkoholisches Kali unter Wasseraufnahme Spaltung erleidet und in eine Säure übergeht. Das Pinakolin aus der Benzylverbindung (IV) ist aber alkoholischem Kali gegenüber ganz indifferent.

Es bleibt demnach für unsere Pinakoline nur die Formel VI übrig, und in der That spricht ihr Gesammtverhalten dafür, dass sie *Oxyde* (α-Pinakoline) sind; so hat aus keiner ein Hydrazon oder ein Oxim dargestellt werden können. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor gab das Anhydrid der Dimethylverbindung (I) *Dimethylphenanthren*, während das Anhydrid

---

[6]) Zincke und Thörner. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1988 und 1993 (1878).

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2154 (1896).

der Dibenzylverbindung (IV) neben Benzyljodid *Phenanthren* lieferte. Letzteres Resultat kann allenfalls noch mit der Formel VII für das Anhydrid in Einklang gebracht werden, nicht aber die Bildung von *Dimethylphenanthren* aus dem Anhydrid der Verbindung I; hier hätte, wenn die Formel VII in Betracht käme, ein *Dimethylhydrophenanthren* entstehen müssen.

Bei der Oxydation giebt das *Dimethylphenanthren* dasselbe Oxydationsproduct wie das *Dimethyldioxydihydrophenanthren*, nämlich das Diketon IX:

$$\begin{array}{ll} \text{IX.} & \text{X.} \\ C_6H_4—CO—CH_3 & C_6H_4—C—CH_3 \\ | & |\quad\;\; \| \\ C_6H_4—CO—CH_3 & C_6H_4—C—CH_3, \end{array}$$

seine Constitution kann somit nicht zweifelhaft sein; es kommt ihm Formel X zu. Zu der gleichen Schlussfolgerung kommen auch Werner und Grob[8]) bezüglich der Anhydroverbindung aus *Diphenyldioxydihydrophenanthren*; sie halten die Oxydformel für die richtige. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte das Anhydrid *Diphenylphenanthren*.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Anhydrid der Dibenzylverbindung (IV) hat dann weiter ergeben, dass ein einfaches Oxyd vorliegt, dem Aethylenoxyd vergleichbar. Die *ditertiären Alkohole* aus *Phenanthrenchinon* gleichen also insofern den gewöhnlichen Pinakonen, als sie leicht intramolekular ein Mol. Wasser verlieren. Bei dieser Abspaltung von Wasser, bei der Bildung des *α-Pinakolins*, bleibt die Reaction aber stehen, eine Umlagerung findet nicht statt; ein *β-Pinakolin* entsteht nicht. Bei den gewöhnlichen Pinakonen ist es meistens umgekehrt, die Wasserabspaltung führt sofort zum *β-Pinakolin*, die *α-Pinakoline* sind nicht zu fassen.

---

[8]) Vergl. Anmerkung 4.

Gegen Oxydationsmittel — Chromsäure — verhalten sich die *ditertiären Phenanthrenalkohole* wie das *Phenanthrenhydrochinon;* unter Lösung einer Kohlenstoffbindung geben sie Diketone von der allgemeinen Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO\text{—}R \\ | \\ C_6H_4\text{—}CO\text{—}R \end{array}$$

Umgekehrt gehen diese Diketone durch Reduction in saurer Lösung wieder in die Alkohole über. Die betreffenden Versuche sind mit der *Dimethyl-* und der *Dibenzylverbindung* (I u. IV) angestellt worden.

In alkalischer Lösung scheint die Reduction anders zu verlaufen, wenigstens haben Werner und Grob auf diese Weise aus der *Diphenyldiketoverbindung* den stereoisomeren Alkohol erhalten. Wir haben nach dieser Richtung hin noch keine Versuche angestellt und können erst später über die Diketone Mittheilung machen.

Erwähnung verdient dann noch das Verhalten der ditertiären Alkohole gegen Phosphorpentachlorid; während die Verbindungen II, III und IV Oxyde liefern, entsteht aus der Dimethylverbindung (I) neben dem Oxyd ein Chlorid: $C_{16}H_{13}Cl$, unter Umständen sogar als Hauptproduct. Seine Constitution dürfte durch die Formel XI auszudrücken sein.

XI.

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}C{=}CH_2 \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CCl\text{—}CH_3 \end{array}$$

XII.

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}C(OH)\text{—}CH_3 \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CCl\text{—}CH_3 \end{array}$$

Wahrscheinlich bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Alkohole zunächst ein Chlorid von der Formel XII, welches sowohl Salzsäure wie auch Wasser verlieren kann. Tritt Salzsäure aus, so entstehen die Oxyde, wird Wasser abgespalten, so erhält man eine Verbindung vom Typus XI. Bei der Methylverbindung tritt die letzte Reaction in den Vordergrund, bei den übrigen Verbindungen dagegen die erstere.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali verliert die Verbindung $C_{16}H_{13}Cl$ Salzsäure, es entsteht aber nicht der ungesättigte Kohlenwasserstoff, sondern eine sauerstoffhaltige Verbindung, deren Constitution noch unklar ist.

Experimenteller Theil.

9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren
(1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethylglycol)

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C(OH)CH_3 \\ | \quad\quad\;\; | \\ C_6H_4-C(OH)CH_3 \end{array}$$

15 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon werden in kleinen Portionen unter Kühlung und tüchtigem Umschütteln in eine ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl — bereitet aus 4,6 g Magnesium, 30 g Methyljodid und 100 ccm wasserfreiem Aether — eingetragen, wobei sich eine zähe, blaugrüne Masse zu Boden setzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade destillirt man die Hauptmenge des Aethers ab, kocht den Rückstand zwei Stunden am Rückflusskühler mit 200 ccm wasserfreiem Benzol, lässt erkalten, giesst die tiefblaue Lösung in Eiswasser und schüttelt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Die Benzolätherlösung kocht man mit Thierkohle und einigen blanken Kupferspähnen, lässt abdunsten und krystallisirt das röthlich gefärbte Rohproduct aus Chloroform oder Benzolbenzin um. Die Ausbeute beträgt bis zu 60% der berechneten.

Das *Dimethyldioxydihydrophenanthren* krystallisirt in grossen, farblosen, zugespitzten Prismen von anscheinend monoklinem Habitus und schmilzt ohne Zersetzung bei 164°. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, heissem Eisessig ist es ziemlich leicht, in Benzin schwer löslich; in Wasser und in Natronlauge löst es sich nicht.

0,1120 g gaben 0,3297 CO_2 und 0,0700 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$	Gefunden
C	79,96	80,26
H	6,71	6,99 .

Eine *Acetyl-* oder *Benzoylverbindung* darzustellen, gelang nicht. In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit goldgelber Farbe, Wasser fällt hieraus das unten beschriebene Anhydrid (Oxyd), welches auch — neben einer chlorhaltigen Verbindung — durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Glykol entsteht. In Eisessiglösung wird die Dimethylverbindung durch Chromsäure in die entsprechende Diketoverbindung übergeführt. (Vergl. die Einleitung.)

1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethyläthylenoxyd.

```
C6H4—C—CH3
|    | \
|    |  >O
|    | /
C6H4—C—CH3
```

Lässt man wasserentziehende Mittel auf Dimethyldioxydihydrophenanthren einwirken, so entsteht eine Anhydroverbindung, die wir als Aethylenoxydderivat auffassen. Die Wasserabspaltung kann durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid bewirkt werden oder durch dreistündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) im Einschmelzrohr auf 140—150°. Am bequemsten verfährt man aber so: Man löst das Pinakon in heissem Eisessig und setzt conc. Schwefelsäure zu — auf 5 g etwa 1 ccm —, wobei sich die Flüssigkeit goldgelb färbt. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie. Farblose dicke Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 75°, in Eisessig und Benzol ziemlich löslich, in Alkohol und Benzin schwer löslich. Durch

Reduction mit Jodwasserstoffsäure entsteht aus dem Oxyd *Dimethylphenanthren.*

0,1293 g gaben 0,4096 CO_2 und 0,0767 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$	Gefunden
C	86,44	86,40
H	6,35	6,63 .

9,10-Dimethylphenanthren.

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C-CH_3 \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C_6H_4-C-CH_3 \end{array}$$

1 g Diphenylendimethyläthylenoxyd wird mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,70) und 0,5 g rothem Phosphor im geschlossenen Rohr fünf Stunden auf 150—60° erhitzt. Nach dem Erkalten äthert man den Röhreninhalt aus, wäscht die Aetherlösung mehrmals mit Wasser und lässt abdunsten. Die zurückbleibende, schwach röthlich gefärbte Krystallmasse wird aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Farblose, zugespitzte Prismen und Nadeln, die sich in Eisessig, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol oder Benzin schwerer lösen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Schmelzp. 139°.

0,1632 g gaben 0,5572 CO_2 und 0,1009 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}$	Gefunden
C	93,16	93,12
H	6,84	6,91 .

Durch Oxydation mit wässeriger Chromsäure in Eisessiglösung lässt sich das *Dimethylphenanthren* in eine Diketoverbindung überführen, identisch mit der aus dem *Diphenylendimethylglykol* dargestellten. (Vergl. die Einleitung.)

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyldioxy-dihydrophenanthren.

Verbindung: $C_{16}H_{13}Cl$.[9])

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Oxyverbindung entstehen zwei Producte nebeneinander: das Oxyd $C_{16}H_{14}O$ und ein Chlorid $C_{16}H_{13}Cl$ und zwar je nach den Bedingungen in wechselnder Menge. Lässt man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so bildet sich nur wenig von der chlorfreien Verbindung; beim Kochen des Reactionsgemisches entsteht sie als Hauptproduct. Beide Verbindungen lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Benzin gut trennen.

2 g fein gepulvertes Dimethyldioxydihydrophenanthren werden langsam in ein Gemisch von 4 g Phosphorpentachlorid und 2 ccm Phosphoroxychlorid eingetragen. Erwärmt man nur einen Augenblick, so tritt sofort lebhafte Salzsäureentwicklung ein und Substanz sammt Chlorphosphor gehen in Lösung. Man giesst in Eiswasser und löst das Rohproduct in heissem Benzin. Beim Erkalten der Benzinlösung scheiden sich zuerst nur derbe, farblose Spiesse aus; sobald daneben die gelblichen Krystallbüschel des Oxyds sichtbar werden, giesst man ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzin ist das Chlorid rein.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, derben Spiessen vom Schmelzp. 155°. In Benzin ist sie schwer löslich, etwas leichter in Aether und Alkohol; in Eisessig, Benzol und Chloroform löst sie sich leicht.

---

[9]) Wegen der Constitution vergl. die Einleitung.

I. 0,1660 g gaben 0,4857 CO_2 und 0,0804 H_2O.
II. 0,2240 g „ 0,1818 AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	79,81	79,80	—
H	5,44	5,41	—
Cl	14,74	—	14,55

Beim Kochen mit alkoholischem Kali spaltet die Verbindung Salzsäure ab und geht in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzp. 94—95° über. Mit conc. Schwefelsäure übergossen färbt sich die Substanz tief blauschwarz, ohne in Lösung zu gehen; erst beim Erwärmen löst sie sich mit dunkelrother Farbe auf. Näher untersucht ist die Verbindung noch nicht. (Vergl. auch die Einleitung.)

9,10-Diäthyldioxydihydrophenanthren.

(1,2-o-Diphenylen-1,2-diäthylglykol.)

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C(OH)C_2H_5 \\ | \quad\quad\; | \\ C_6H_4—C(OH)C_2H_5 \end{array}$$

Wird genau so dargestellt wie die entsprechende Dimethylverbindung, nämlich durch Eintragen von 15 g Phenanthrenchinon in eine Lösung von 4,8 g Magnesium in 33 g Aethyljodid oder in 25 g Aethylbromid und 150 ccm Aether. Das magnesiumorganische Zwischenproduct wird nicht mit Schwefelsäure sondern mit der gerade ausreichenden Menge Eisessig zersetzt. Die Benzolätherlösung hinterlässt beim Abdunsten einen gelblichweissen Rückstand, der zur Abscheidung von etwas unangegriffenem Phenanthrenchinon mit der passenden Menge Aether ausgezogen wird. Man schüttelt die Aetherlösung mit Thierkohle, filtrirt und lässt abdunsten. Zur Reinigung krystallisirt man nacheinander aus verdünntem Eisessig, verdünntem Alkohol, Benzolbenzin und Methylalkohol um.

Das *Diäthyldioxydihydrophenanthren* krystallisirt im Gegensatz zu den entsprechenden Methyl-, Propyl- und Benzylverbindungen, die durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, in mikroskopisch kleinen, weichen Nädelchen vom Schmelzp. 120—122°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, etwas schwerer nur in Benzin. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 40% der Theorie.

0,1743 g gaben 0,5168 CO_2 und 0,1140 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2$	Gefunden
C	80,55	80,86
H	7,51	7,31 .

Von dem *Diäthyldioxydihydrophenanthren* konnte ebensowenig wie von der analogen Methylverbindung ein Acetylderivat erhalten werden. Kochen mit Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, Erhitzen mit Acetylchlorid verharzend.

Wie alle Phenanthrenpinakone geht die Verbindung durch Einwirkung wasserentziehender Mittel leicht in ihr Anhydrid über. Ausser mit conc. Schwefelsäure in essigsaurer Lösung oder Phosphorpentachlorid lässt sich die Wasserabspaltung leicht mit Essigsäureanhydrid bewirken. Durch Oxydation entsteht die Diketoverbindung, welche bis jetzt flüssig geblieben ist.

1,2-o-Diphenylen-1,2-diäthyläthylenoxyd.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4-C-C_2H_5 \\
\;|\qquad\;\;|\;\;\;>O \\
C_6H_4-C-C_2H_5
\end{array}
$$

Man löst das Diäthyldioxydihydrophenanthren in heissem Eisessig und versetzt mit etwas conc. Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid in grossen Tafeln und langen, dünnen Prismen aus, der Rest wird mit Wasser gefällt und dann aus verdünntem

Eisessig umkrystallisirt. Das Oxyd schmilzt bei 65°, in Benzol, Alkohol, heissem Eisessig ist es leicht löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff tritt Reduction ein.

0,1447 g gaben 0,4568 CO_2 und 0,0938 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O$	Gefunden
C	86,35	86,10
H	7,25	7,25 .

Einwirkung von Jodwasserstoff: Bildung von 9,10-Diäthylphenanthren? Das Oxyd wird genau wie die entsprechende Dimethylverbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt. Man erhält in guter Ausbeute silberglänzende Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig bei 105—106° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

9,10-Dipropyldioxydihydrophenanthren,

(1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropylglykol).

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C(OH)C_3H_7 \\ \,| \qquad\quad | \\ C_6H_4—C(OH)C_3H_7 \end{array}$$

10 g Phenanthrenchinon werden mit 21 g Magnesiumbrompropyl in 100 ccm Aether zur Reaction gebracht. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Aether abgedunstet. Es hinterbleibt eine braune, krystallinische Masse, die unter Zusatz von Thierkohle zuerst aus verdünntem Eisessig, dann aus Benzin und schliesslich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt wird.

Das *Dipropyldioxydihydrophenanthren* krystallisirt in grossen, harten Prismen vom Schmelzp. 155—156° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Benzin jedoch schwerer löslich. Aus verdünntem Eisessig scheidet sich die Verbindung, die sonst die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit der Phen-

anthrenpinakone zeigt, in den der Diäthylverbindung eigenthümlichen, feinen Nädelchen aus. Die Ausbeute beträgt 60—70% der berechneten.

0,1533 g gaben 0,4562 CO_2 und 0,1110 H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_2$	Gefunden
C	81,03	81,16
H	8,16	8,10

Die Abspaltung von Wasser und Ueberführung in das Oxyd gelingt auch hier leicht, ebenso die Oxydation.

1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropyläthylenoxyd.

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C-C_3H_7 \\ \vert \qquad\quad \vert \;\; >O \\ C_6H_4-C-C_3H_7 \end{array}$$

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Diäthylverbindung und krystallisirt aus verdünntem Eisessig um.

Das Oxyd gleicht in Krystallform und Löslichkeit vollkommen dem Diphenylendiäthyläthylenoxyd. Der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

0,2157 g gaben 0,6806 CO_2 und 0,1486 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O$	Gefunden
C	86,28	86,05
H	7,97	7,70

Im Gegensatz zu der entsprechenden Dimethyl- und Diäthylverbindung hat sich das Dipropyloxyd nicht reduciren lassen. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° blieb es unverändert.

9,10-Dibenzyldioxydihydrophenanthren (1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzylglykol).

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C(OH)CH_2-C_6H_5 \\ | \qquad\; | \\ C_6H_4-C(OH)CH_2-C_6H_5 \end{array}$$

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Methylverbindung, wendet aber zweckmässig auf ein Mol. Phenanthrenchinon vier Mol. Magnesiumchlorbenzyl[10]) an. Das Rohproduct wird nach dem Trocknen auf Ton aus Chloroform oder Benzolbenzin umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 80—90% der berechneten.

Das *Dibenzyldioxydihydrophenanthren* krystallisirt in prachtvoll ausgebildeten, triklinen Prismen vom Schmelzpunkt 175°. In Benzol, Alkohol, Chloroform, heissem Eisessig ist es leicht, in Benzin schwer löslich, in Alkali unlöslich.

0,2486 g gaben 0,7811 CO_2 und 0,1874 H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2$	Gefunden
C	85,67	85,69
H	6,16	6,18

Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Phosphorpentachlorid führt Abspaltung von Wasser und Bildung des Oxyds herbei; eine chlorhaltige Verbindung bildet sich nicht. Die Oxydation zur Diketoverbindung erfolgt leicht.

---

[10]) Die Darstellung grösserer Mengen von Magnesiumbenzylchlorid geschieht nach folgendem Verfahren rasch und gefahrlos: Man giebt zu der gesammten Magnesiummenge, die sich nebst dem wasserfreien Aether in einem Kolben mit langem, aufsteigendem Kühler befindet, zuerst einige ccm Benzylchlorid, taucht bis zur beginnenden Reaction in ein warmes Wasserbad und giebt, sobald die Reaction langsamer wird, immer von neuem kleine Mengen von Benzylchlorid zu. Ein Kühlgefäss mit Eiswasser muss stets zur Hand sein.

1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzyläthylenoxyd.

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C—CH_2—C_6H_5 \\ \quad | \qquad | \;\; \rangle O \\ C_6H_4—C—CH_2—C_6H_5 \end{array}$$

Lässt sich wie die übrigen Oxyde am einfachsten durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Glykol in Eisessiglösung darstellen; ein Theil scheidet sich beim Erkalten in sternförmig gruppirten Prismen ab.

Sehr leicht gelingt auch die Darstellung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid. 5 g Glykol werden mit einem Gemisch von 8 g Phosphorpentachlorid und 5 ccm Phosphoroxychlorid bis zur beginnenden Salzsäureentwicklung erwärmt, Wasser zugefügt und das ausgeschiedene Product aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Das Oxyd bildet derbe Nadeln und zugespitzte Prismen vom Schmelzp. 143°. In Benzol, Chloroform, Eisessig ist es leicht, in Aether, Benzin ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,1523 g gaben 0,5025 CO_2 und 0,0836 H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}O$	Gefunden
C	89.80	89,99
H	5,92	6,14

Molekulargewichtsbestimmung:

0,4290 g Substanz bewirkten in 13,22 g Benzol eine Siedepunkterhöhung von 0,228°.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}O$	Gefunden
Mgw.	374	370

Salzsaures Hydroxylamin und *Phenylhydrazin* wirken unter den verschiedensten Bedingungen auf das Oxyd nicht ein. Wir versuchten dann, die Verbindung zu

oxydiren, aber ohne Erfolg, wir konnten kein Oxydationsproduct fassen. Sechsstündiges Kochen mit alkoholischem Kali griff das Oxyd nicht im mindesten an.

Merkwürdig beständig ist die Verbindung gegen Phosphorpentachlorid. Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr tritt keine Reaction ein, erst bei fünfstündigem Erhitzen auf 200° wird das Oxyd angegriffen, das Product ist verharzt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht unter Abspaltung von Benzyljodid *Phenanthren*.

Mit magnesiumorganischen Verbindungen tritt das Oxyd leicht in Reaction.

Reduction zu Phenanthren: 1 g Oxyd wird mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,70) und 0,5 g rothem Phosphor im Einschmelzrohr fünf Stunden auf 160° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasserdampf überdestillirt und das Destillat, welches stark nach *Benzyljodid* riecht und die Augen heftig angreift, ausgeäthert. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse Blättchen, die alle Eigenschaften des *Phenanthrens* zeigen. Schmelzp. 99°.

Einwirkung von Magnesiumbromäthyl.

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C(OH)CH_2C_6H_5 \\ \;| \qquad\;\; | \\ C_6H_4—C(C_2H_5)CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Man löst 0,5 g Magnesium in 4 g Aethylbromid und 100 ccm Aether und trägt 5 g fein gepulvertes *Diphenylendibenzyläthylenoxyd* ein. Die Reaction verläuft ruhig. Nachdem unter Zusatz von 30 ccm Benzol eine Stunde am Rückflusskühler gekocht ist, zersetzt man mit Eis und Schwefelsäure. Als Rohproduct erhält man ein gelblichweisses Oel, das beim Kochen mit Alkohol in einen weissen Krystallbrei übergeht, Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 186—187°.

Die feinen, weissen Nadeln sind in Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

0,0966 g gaben 0,3161 CO_2 und 0,0600 H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}O$	Gefunden
C	89,06	89,24
H	6,98	6,94

(Geschlossen am 25. Juli 1908.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach.*

(Eingelaufen am 8. Juli 1908.)

[Fünfundneunzigste Abhandlung.]

Ueber die Alkohole der Terpinen-Reihe (Terpinenole).

I. Ueber die Abbauproducte des Terpinenol(-4) = $\Delta_1(=\Delta_5)$-Menthenol-(4).

(Mitbearbeitet von *Fritz Meister.*)

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) wurde nachgewiesen, dass dem im Cardamomenöl und im Majoranaöl vorkommenden, sowie dem durch Hydratation aus Sabinen erhältlichen *activen Terpinenol* unzweifelhaft die Formel

CH_3

—OH

$CH(CH_3)_2$

[1]) Diese Annal. 356, 206 (1907).

zukommt. Bei der Oxydation dieses Δ_1-Terpinenol-(4) = Δ_1-p-Menthenol-(4) kommt man zu einem bei 114—116° schmelzenden *Trioxyterpan:*

CH_3
—OH
OH

—OH
$CH(CH_3)_2$

welches folgendes Verhalten zeigt:

1. Beim Erwärmen mit Säuren liefert es (neben Cymol) *Carvenon.* 2. Bei weiterer Oxydation mit Permanganat entsteht daraus eine Säure $C_{10}H_{18}O_5$ von sehr characteristischem Verhalten. Die Säure trat in zwei Modificationen auf: a) einer *optisch activen,* bei 205—206° schmelzenden, b) einer *optisch inactiven* bei 188—189° schmelzenden. Beide Säuren lassen sich leicht in mit Wasserdämpfen flüchtige *Dilactone* $C_{10}H_{14}O_4$ überführen. Das der *activen* Säure a zugehörige schmilzt bei 63—64°, das der *inactiven* Säure b zugehörige bei 72—73°.

Um die Bildung dieser Verbindungen aus dem Trioxyterpan zu erklären, wurde l. c. von der naheliegenden Voraussetzung ausgegangen, dass die Ringsprengung des 1,2,4-Trioxyterpans bei der Oxydation zwischen den beiden bereits am meisten mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen — also zwischen C_1 und C_2 einsetzen würde. Diese Voraussetzung hat sich aber bei dem Fortgang der Untersuchung als unrichtig erwiesen. Wie im Folgenden ganz einwandfrei gezeigt werden wird, setzt vielmehr die Oxydation zwischen C_2 und C_3 ein. Die Ursache für diesen Verlauf der Reaction kann man darin suchen, dass das Trioxyterpan zuerst zu einem Dioxyketon oxydirt wird, welches in der alkalischen Flüssigkeit enolisirt und dann in der *Enolform* ganz normal aufoxydirt wird, nach folgendem Schema:

```
     CH3              CH3              CH3              CH3
      |                |                |                |
     C.OH             C:OH             C.OH             C.OH
    /    \           /    \           /    \           /    \
 H2C      CHOH    H2C      CO      H2C      C.OH    H2C      COOH
  |        |  ——>  |        |  ——>  |       ||  ——>  |
 H2C      CH2     H2C      CH2     H2C      CH      H2C      COOH
    \    /           \    /           \    /           \    /
     C.OH             C.OH             C.OH             C.OH
      |                |                |                |
   CH(CH3)2         CH(CH3)2         CH(CH3)2         CH(CH3)2
```

Diese Interpretation lässt sich, wie ich beiläufig bemerken will, auch auf ähnliche Vorgänge übertragen und erklärt, warum *Permanganat* ein Ringsystem manchmal an anderer Stelle aufsprengt wie *Chromsäure*.

1. Abbau der activen Säure $C_{10}H_{18}O_6$ (Schmelzp. 206°) zu dem Diketon $C_8H_{14}O_2$.

Je 5 g der Säure wurden in 100 ccm heissem Wasser gelöst und zu der in einem geräumigen Rundkolben am Rückflusskühler befindlichen Lösung, welche auf 60—70° (Thermometer in der Flüssigkeit) gehalten wurde, eine mit 3 g concentrirter Schwefelsäure versetzte Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat in 60 ccm Wasser tropfenweise so zufliessen gelassen, dass die Oxydation etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Jeder Tropfen des Oxydationsmittels greift die Säure unter Kohlensäureentwicklung an. Falls sich gegen Ende der Operation etwas Braunstein ausscheidet, kann er durch Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure leicht in Lösung gebracht werden. Stärkeres Erwärmen wie angegeben, oder die Anwendung von *von vornherein* schwefelsauren Lösungen ist zu vermeiden, weil sonst die Säure $C_{10}H_{18}O_6$ in das zugehörige *Dilacton* (s. oben) übergeht und dieses sich der Reaction entzieht.

Wenn die Oxydation beendet ist, bringt man die Flüssigkeit am besten in eine Kupferblase und destillirt über freiem Feuer ungefähr die Hälfte des Inhalts unter guter Kühlung über. Aus dem klaren Destillat kann

durch Kochsalz ein Oel ausgesalzen werden, das ausgeäthert wird. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird nach Entfernung des Aethers im Vacuum oder auch unter gewöhnlichem Druck abdestillirt.

Man erhält ein bei gewöhnlichem Druck constant bei 211° siedendes Oel, dessen Zusammensetzung zu $C_8H_{14}O_2$ durch die Analyse festgestellt wurde.

0,1900 g gaben 0,4689 CO_2 und 0,1676 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$	Gefunden
C	67,61	67,31
H	9,86	9,87

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung wurden wie folgt ermittelt:

$d_{18} = 0,988$, $n_D = 1,4805$ bei 18°.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$	Gefunden
M	39,30	39,15

Dass die Verbindung ein *Diketon* ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin hervor. Unter den üblichen Bedingungen setzt sie sich mit diesem Reagens zu einem in den gewöhnlichen Solventien ziemlich schwer löslichen *Dioxim* um, welches nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Aceton in schönen Nadeln vom Schmelzp. 137° erhalten wurde.

1. 0,1082 g gaben 0,2216 CO_2 und 0,0962 H_2O.
2. 0,1424 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm.

	Berechnet für $C_8H_{14}(NOH)_2$	Gefunden	
C	55,81	55,86	—
H	9,37	9,57	—
N	16,32	—	16,40

Mit essigsaurem Semicarbazid reagirt das Diketon sehr schnell. Nach dem Umkrystallisiren aus der zehnfachen Menge Aethylalkohol erhält man das Semicarbazon in Krystallen vom Schmelzp. 201—202°.

Analyse des *Semicarbazons.*

1. 0,0852 g gaben 0,1844 CO_2 und 0,0656 H_2O.
2. 0,1477 g „ 0,3216 CO_2 „ 0,1170 H_2O.
3. 0,1416 g „ 29,2 ccm Stickgas bei 750 mm und 17°.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_9H_{15}N_3O$	1.	2.	3.
C	59,59	59,03	59,38	—
H	8,34	8,62	8,86	—
N	23,24	—	—	23,78

Aus diesem Semicarbazon lässt sich durch Erwärmen mit 10 %iger Schwefelsäure des Ausgangsketon nicht regeneriren. Beim Kochen mit stärkerer Säure tritt Verharzung ein. Beim trocknen Erhitzen des Semicarbazons treten Dämpfe auf, welche die *Pyrrol*-Reaction geben.

Das beschriebene Diketon ist nun unzweifelhaft nichts anderes als *ω-Dimethylacetonylaceton*

$$CH_3COCH_2CH_2COCH(CH_3)_2$$

und identisch mit der Verbindung, welche Tiemann und Semmler[2]) beim Abbau der Thujaketonsäure, Harries[3]) aus Derivaten des Methylheptenons erhalten haben. Posner[4]) hat das Semicarbazon dieses Ketons von dem angegebenen Schmelzpunkt unter Händen gehabt und — da er nur eine Stickstoffbestimmung von der Verbindung ausführte — als Monosemicarbazon

$$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2(N.NHCONH_2)CH_3$$

angesprochen. Thatsächlich liegt in dem Semicarbazon aber eine *Pyrrolverbindung* vor, deren Entstehung man am einfachsten deuten kann, wenn man annimmt, dass das Diketon in der Enolform in folgendem Sinne reagirt:

---

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 433.
[3]) „ „ „ „ „ **35**, 1182.
[4]) „ „ „ „ „ **34**, 3985.

```
       CH3                                              CH3
       |                                                |
HC=C.OH                                       HC=C\
|                                              |       >N.NHCONH2
|              + H2N.NHCONH2 = H2O +           |      /
HC=C.OH                                       HC=C/
       |                                                |
       CH(CH3)2                                         CH(CH3)2
```

2. *Abbau der inactiven Säure* $C_{10}H_{18}O_6$ (Schmelzp. 188—189°) zu dem Diketon $C_8H_{14}O_2$.

Die Oxydation mit Permanganat wurde genau in derselben Weise eingeleitet und hatte denselben Verlauf, wie es eben bezüglich der activen bei 206° schmelzenden Säure beschrieben ist. Es wurde als Endproduct der Reaction dasselbe Diketon erhalten und in Form des bei 187° schmelzenden Dioxims zur Analyse gebracht.

0,1158 g gaben 0,2365 CO_2 und 0,0980 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}(NOH)_2$	Gefunden
C	55,81	55,70
H	9,37	9,47

3. *Constitution der aus dem Terpinenol (4) erhaltenen Säuren und der zugehörigen Dilactone.*

Schon aus dem weiter oben Gesagten ist wohl klar geworden, dass die Oxydation des Δ_1-Menthenols-(4) [Terpinenol-(4)] mit Permanganat in folgendem Sinne verläuft:

```
     CH3              CH3               CH3               CH3
     |                |                 |                 |
     C                C—OH              C—OH              CO
   //  \\            /    \            /    \            /
H2C     CH       H2C      CHOH     H2C      COOH     H2C
 |       |   →    |        |    →   |             →   |
H2C     CH2      H2C      CH2      H2C      COOH     H2C
   \    /           \    /            \    /           \
    C.OH             C.OH              C.OH             CO
     |                |                 |                |
     CH(CH3)2         CH(CH3)2          CH(CH3)2         CH(CH3)2
```

Terpinenol (4) — 1,2,4-Trioxy-menthan — $\alpha\alpha^1$Dioxy-$\alpha\alpha^1$Methyl-isopropyl-Adipinsäure — ω-Dimethyl-Acetonyl-aceton

Die erhaltenen zweibasischen Säuren sind also *active* (Schmelzp. 206°) und *inactive* (Schmelzp. 188—189°) *αα¹-Dioxy-α-methyl-α¹-isopropyl-adipinsäure.* Diese Säure ist nach zwei Seiten hin eine δ-Oxysäure und kann daher bei der trocknen Destillation und beim Erhitzen mit starken Säuren ein *Dilacton* liefern. Die beiden früher beschriebenen bei 63° (activ) und bei 72° (inactiv) schmelzenden *Dilactone* haben demgemäss die Structur:

```
          CH3
          |
          C
        /  |  \
    H2C   CO   O
     |     |    |
    H2C    O   CO
        \  |  .
          C
          |
          CH (CH3)2
```

aus welcher sich die beobachteten Eigenschaften vollkommen erklären. Eigenthümlich an diesem Dilacton ist sein Aufbau aus zwei heterocyclischen Sechsringen[5]).

II. Ueber die Synthese der αα¹-Dioxy-α-methyl, α¹-isopropyladipinsäure;

(Mitbearbeitet von *Fritz Meister*).

Um die Richtigkeit der im vorstehenden Abschnitt dargelegten Auffassung von der Constitution der aus dem Terpinenol-4 erhaltenen Oxydationsproducte bestimmt zu erweisen, war es wünschenswerth die αα'-Dioxy-αα'-methylisopropyladipinsäure auf synthetischem Weg aufzubauen. Das hat sich sehr leicht auf folgende Weise erreichen lassen.

---

5) Das Dilacton ist augenscheinlich ein höheres Homologes der Verbindung, welche kürzlich Henry Rondel Le Sueur aus einer Dioxyadipinsäure (aus αα¹-Dibromadipinsäure) erhalten hat. Chem. Centralbl. 1907, II, 1969, 1908, I, 2021.

ω-Dimethylacetonylaceton kann man, wie erst schon bemerkt wurde, aus verschiedenen, seit längerer Zeit bekannten Verbindungen — aus dem Methylheptenon oder aus den Thujaketosäuren — erhalten. Das Präparat wurde für den vorliegenden Zweck durch Oxydation der β-Thujaketosäure in etwas grösserer Menge dargestellt und dann nach folgendem Schema in die gewünschte Säure abgewandelt.

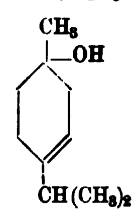
$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & |\;\;\diagup OH & & |\;\;\diagup OH \\ CO & & C & & C \\ \diagup & & \diagup\;\;\diagdown CN & & \diagup\;\;\diagdown CO_2H \\ H_2C & + 2\,CNH \longrightarrow & H_2C & \longrightarrow & H_2C \\ | & & | & & | \\ H_2C & & H_2C & & H_2C \\ \diagdown & & \diagdown\;\;\diagup CN & & \diagdown\;\;\diagup CO_2H \\ CO & & C & & C \\ | & & |\;\;\diagdown OH & & |\;\;\diagdown OH \\ CH(CH_3)_2 & & CH(CH_3)_2 & & CH(CH_3)_2 \end{array}$$

Das eingeschlagene Verfahren war Folgendes:

5 g scharf bei 211° siedendes *ω-Dimethylacetonylaceton* wurden mit 6,5 g gepulvertem reinem Cyankalium versetzt, und zu dem gut gekühlten Gemisch 10 ccm Salzsäure tropfenweis hinzugegeben. Die Masse wurde einen Tag bei 0° sich selbst überlassen und hatte sich nach dieser Zeit in ein zähflüssiges dunkelgefärbtes Oel verwandelt. Nach weiterem zweitägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter Hinzufügen von noch 10 ccm conc. Salzsäure zwei Stunden an aufsteigendem Kühler im Wasserbad erwärmt und dann mit Wasserdampf abgeblasen. War die erwartete Dioxyadipinsäure entstanden, so musste sie unter diesen Bedingungen in das leichtflüchtige Dilacton (s. oben) übergehen. In der That ging das Dampfdestillat trübe über und schied nach Kochsalzzusatz sofort in reichlicher Menge ein krystallinisches Product aus, das aus Aether in grossen, bei 72—73° schmelzenden Krystallen heraus kam, welche sich auch mit dem *inactiven Dilacton* $C_{10}H_{14}O_4$ aus der $\alpha\alpha^1$Dioxy-$\alpha\alpha^1$-methylisopropyladipinsäure identisch er-

wiesen. Das gewonnene, bei 72—73° schmelzende Product wurde nun durch Behandlung mit kochendem Alkali in Lösung gebracht und aus dem enstandenen Salz die Säure in Freiheit gesetzt. Diese schmolz bei 188—189° und war also identisch mit der *inactiven* $\alpha\alpha^1$*-Dioxy-*$\alpha\alpha^1$*-methylisopropyladipinsäure*, wodurch die Richtigkeit der im Vorhergehenden gezogenen Schlussfolgerungen sicher gestellt ist.

III. Ueber Terpinenol-(1) [Δ_3 (=Δ_4)-p-Menthenol-(1)]



und seine Abbauproducte.

(Mitbearbeitet von *Fritz Meister*.)

Aus einer niedrig siedenden Fraction des Handelsterpineols, welche mir die Firma Schimmel & Co. zur Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt hatte, konnte, wie ich letzthin mittheilte[6]), ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ isolirt werden, der zwischen 208—210° siedete und seinem Verhalten nach als Terpinenol anzusprechen war, denn die Verbindung lieferte 1. mit Eisessighalogenwasserstoffsäuren die *Terpinenhalogenide*, 2. bei der Oxydation mit Permanganat ein bei 120° schmelzendes Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$, welches bei der weiteren Oxydation die inactive, bei 188—189° schmelzende Säure, $C_{10}H_{18}O_6$, lieferte, welche, wie aus dem vorhergehenden Kapitel ersichtlich wurde, als inactive $\alpha\alpha^1$*-Dioxy-*$\alpha\alpha^1$*-methyl-isopropyl-adipinsäure* zu bezeichnen ist.

---

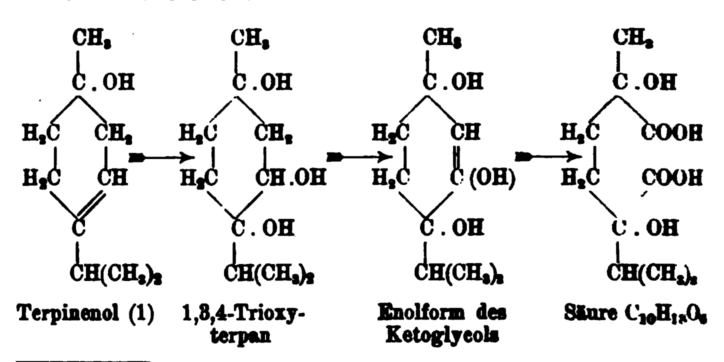
6) Diese Annal. 356, 218.

Die Annahme, dass jener Alkohol aus dem Handelsterpineol mit inactivem Terpinenol-(4) identisch sein möchte, hatte sich aber schon derzeit als unzulässig erwiesen und zwar deshalb, weil das aus dem Alkohol gewonnene *Trioxyterpan* $C_{10}H_{17}(OH)_3$ vom Schmelzp. 120° beim Erwärmen mit Säuren nicht *Carvenon*, sondern ein anderes, nach Menthon riechendes Keton gab[7]).

Die vorliegenden Beobachtungen erlauben nunmehr den sicheren Schluss, dass man es in dem fraglichen Alkohol mit nichts anderem als dem zweiten existenzmöglichen[8]), bis dahin aber unbekannten *Terpinenol*-(1) zu thun hat.

Dies Terpinenol muss nämlich, wie aus den nachfolgenden Formelbildern klar ersichtlich ist, bei der Oxydation zunächst ein 1,3,4-*Trioxyterpan* liefern, welches von dem aus Terpinenol-(4) erhältlichen 1,2,4-Trioxyterpan *verschieden* ist. Nach dem weiter oben entwickelten Oxydationsgesetz müssen aber 1,3,4- und 1,2,4-Trioxyterpan durch Permanganat in *dieselbe* Säure $C_{10}H_{18}O_6$, nämlich *αα¹-Dioxy-αα¹-methyl-isopropyl-adipinsäure* übergeführt werden können.

Der Vorgang würde sich für Terpinenol-(1) folgendermaassen darstellen:



Terpinenol (1) — 1,3,4-Trioxyterpan — Enolform des Ketoglycols — Säure $C_{10}H_{18}O_6$

---

7) Diese Annal. 356, 219.

8) Diese Annal. 350, 171, 356. 207.

Zunächst ist experimentell festgestellt worden, dass die bei 188—189° schmelzende Säure aus dem Terpineol des Handels nicht nur leicht in das bei 72° schmelzende inactive *Dilacton* $C_{10}H_{10}O_4$ überführbar ist, sondern dass sie auch bei weiterer Oxydation mit Permanganat unter den weiter oben angegebenen Bedingungen *ω-Dimethylacetonylaceton* liefert, welches durch die beschriebenen Derivate identificirt werden konnte. An der Identität der bei 188—189° schmelzenden Säuren $C_{10}H_{18}O_6$ verschiedener Provenienz ist also kein Zweifel möglich.

Nun wandte sich die Untersuchung dem bei 120° schmelzenden *Trioxyterpan* zu. Bezüglich der Gewinnung dieser Verbindung ist noch nachzutragen, dass die in üblicher Weise durch Extraction mittelst Chloroform aus den Oxydationslaugen isolirte Substanz im Vacuum zwischen 173—178° überdestillirte und dann zunächst zu einer schwachgelblich gefärbten glasigen Masse erstarrte. Das Product wurde dann in der siebenfachen Menge Chloroform gelöst und der ganz langsamen Krystallisation überlassen. Das feste Glycerin scheidet sich dann (zu etwa $^1/_3$ der Gesammtmenge) in harten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Essigester bei 120—121° schmolzen.

0,1754 g gaben 0,4059 CO_2 und 0,1718 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$	Gefunden
C	63,76	63,11
H	10,71	10,96

Von dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden 1,2,8-*Trioxyterpan* (aus α-Terpineol) unterscheidet sich das neue Isomere durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Essigester und seine grössere Krystallisationsfähigkeit.

Unterwirft man nun das neue Glycerin der Destillation mit Salzsäure, so entsteht, wie schon bemerkt wurde, neben viel Cymol, ein menthonartig riechendes Keton.

Dies Keton liefert ein durch *grosse Schwerlöslichkeit* ausgezeichnetes *Semicarbazon* vom Schmelzp. 224—226°. Dies Semicarbazon ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zwar sehr schlecht umzukrystallisiren, aber dafür durch Auskochen mit Alkohol von leichter löslichen Verunreinigungen zu befreien.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit Schwefelsäure das Keton regenerirt und von folgenden Eigenschaften erhalten.

Siedepunkt 235—237°, $d_{19} = 0,9375$, $n_D = 1,4875$ bei 19°.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{16}O\vert^{=}$	$C_{16}H_{15}OH\vert^{=}{}_{2}$	
M	45,82	46,76	46,67 .

0,1291 g gaben 0,3736 CO_2 und 0,1230 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden
C	78,88	78,92
H	10,60	10,66 .

Das Keton besitzt starken Menthon-Geruch. Das man es mit einem *Menthenon* zu thun hat, beweist das Verhalten des Ketons bei der Reduction, die in ätherischer Lösung mit Natrium durchgeführt wurde. Dabei entsteht reichlich ein *Pinakon* und ein gesättigter Alkohol von Mentholgeruch, der durch Oxydation mit Chromsäure in ein *gesättigtes Keton* übergeführt wurde.

Das *Semicarbazon* dieses Ketons schmolz bei 210—212°, das *Oxim* bei 77—79°. Letzterer Schmelzpunkt stimmt mit dem für *i-Menthon* angegebenen (78—80°)[9]), genügend überein. Bezüglich des Schmelzpunkts des *Semicarbazons vom i-Menthon* liegen keine zuverlässigen Angaben vor. Daher wurde i-Menthon auf einem kürzlich von mir vorgezeichneten Wege synthetisch bereitet.

---

[9]) Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 3793.

D. h. es wurde aus 1,4-Methylhexanon der Kohlenwasserstoff

CH_3—C₆H₈=$C(CH_3)_2$

mit Hülfe des Bromisobutteresters aufgebaut[10]), dieser semicyklische Kohlenwasserstoff dann zu dem i-Menthen

CH_3—C₆H₈—$CH(CH_3)_2$

invertirt, daraus durch das Nitrosochlorid hindurch *i-Menthenon*

CH_3—C₆H₆O—$CH(CH_3)_2$

bereitet, letzteres zu i-Menthol reducirt und dieses endlich zu i-Menthon oxydirt. Das *Semicarbazon* des auf diesem Wege gewonnenen i-Menthons schmolz gleichfalls bei 210—212° und gab mit dem oben erwähnten keine Schmelzpunktsdepression.

Es spricht danach alles dafür, dass das aus dem 1,3,4-Trioxyterpan entstandene Keton thatsächlich ein Menthenon und zwar Δ_1-*Menthenon* vorstellt, das seine Entstehung bei der Dehydration des Glycerins folgendem Vorgang verdankt:

CH_3, OH, OH, OH, $CH(CH_3)_2$ ⟶ CH_3, OH, $CH(CH_3)_2$ ⟶ CH_3, =O, $CH(CH_3)_2$

1,3,4-Trioxyterpan. Δ^1-Menthenon.

---

10) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2504.

Als Δ^1-Menthenon ist nun schon früher von Callenbach[11]) eine Verbindung von ganz anderen Eigenschaften [Siedep. 217—219°] als den erst für das Keton $C_{10}H_{16}O$ erwähnten beschrieben worden, jedoch haben bereits Rabe und Rahm[12]) und Merling[13]) den Nachweis geführt, dass die Auffassung Callenbachs bezüglich der Constitution der von ihm erhaltenen Verbindung irrthümlich ist, und dass ihr die Constitution

CH_3, C_3H_7, CO — oder — CH_3, C_3H_7, CO

zugeschrieben werden muss.

Auffallend ist der sehr hohe Siedepunkt, welcher für das aus Terpinenol-(1) hergeleitete Δ^1-Menthenon gefunden worden ist. Diesbezüglich wird es erforderlich sein, noch besondere vergleichende Versuche anzustellen. Vorläufig möchte ich auf Folgendes aufmerksam machen.

Wenn man die physikalischen Constanten des neuen Menthenons mit denen ähnlich gebauter Körper vergleicht, nämlich mit *Carvenon*, *Carvotanaceton*, *Δ^1-Menthenon*, *Δ^4-Menthenon*:

Carvenon | Carvotanaceton | Δ^1-Menthenon | Δ^4-Menthenon aus Menthen

so ergiebt sich Folgendes[14])

---

11) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 639.
12) „ „ „ „ „ 33, 969.
13) „ „ „ „ „ 33, 980.
14) Vergl. diese Annal. 305, 278 und 336, 37.

	Siedepunkt	d	n_D	M
Carvenon	232—233°	0,927	1,4822	46,76
Carvotanaceton	228—229°	0,934	1,4822	46,41
Neues Δ^1-Menthenon . .	235—237°	0,937	1,4875	46,67
Δ^4-Menthenon	213—214°	0,918	1,4720	46,37
Menthenon Callenbachs . .	217—219°	—	—	—

Die neue, als Δ^1-*Menthenon* angesprochene Verbindung schliesst sich also in den Eigenschaften einigermassen dem *Carvenon* an, mit dem sie im Bau auch die grösste Aehnlichkeit hat, aber das schon längere Zeit bekannte Δ^4-*Menthenon* (aus Menthennitrosochlorid herstellbar) fällt namentlich in Bezug auf den Siedepunkt ganz aus der Reihe heraus[15]). Was diesen Siedepunkt betrifft, so hat ihn Kremers zu 206—208° angegeben. Ich habe den Siedepunkt dieses Menthenons früher nur unter 12 mm Druck und zwar zu 95—97° bestimmt[16]). Von sonstigen Constanten gab ich l. c. an $d_{20} = 0,919$, $n_D = 1,4733$ bei 20°. Um einen directen Vergleich zu ermöglichen, ist die Verbindung jetzt nochmals aus käuflichem Menthen durch das Nitrosochlorid → Oxim hindurch dargestellt und gefunden:

Siedepunkt der durch Zerlegung des Oxims durch Schwefelsäure gewonnenen, durch das Semicarbazon gereinigten Verbindung: 213°, $d_{21} = 0,918$, $n_D = 1,4720$ bei 21°.

Unter Berücksichtigung, dass die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, ist die Uebereinstimmung mit dem früheren Befund eine gute.

---

15) Auf diese Anomalie hat soeben auch Auwers hingewiesen. [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1801].

16) Diese Annal. **305**, 272.

Das Präparat erwies sich als schwach activ. Das *Semicarbazon* schmolz bei 142°.

Das *Δ⁴-Menthenon* zeichnet sich übrigens, wie ich auch schon früher fand [17]) und was jetzt wieder bestätigt wurde, dadurch aus, dass es in Eisessiglösung mit Brom ein leicht erstarrendes, bei 36° schmelzendes *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, liefert.

0,0980 g gaben 0,1171 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2O$	Gefunden
Br	50,85	51,26

Bei der Reduction geht das Menthenon leicht in Menthol über, das aber nicht vollständig erstarrt. Es enthält offenbar ein Gemenge stereoisomerer Menthole. Dass sich unter diesen i-Menthol befindet, geht daraus hervor, dass nach der Oxydation des Präparats zu *Menthon* und Ueberführung des letzteren in das *Semicarbazon*, für die schwer löslichsten Antheile der Schmelzp. 212° beobachtet wurde (s. oben). Daneben fanden sich aber überwiegend leichter lösliche, niedriger schmelzende vor. Es wird daher nöthig sein, diese Verhältnisse einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wenn man nach einer Ursache sucht, worauf der auffallend niedrige Siedepunkt des Δ⁴-Menthenons zurückzuführen sein dürfte, so ist es eigentlich nur die bei symmetrischem Bau des Moleküls ausgezeichnete Stellung des Isopropyl an einem Kohlenstoffatom, welches auf einer Seite eine Aethylenbindung, auf der anderen Carbonyl trägt, welcher man die Beeinflussung des Siedepunkts zuschreiben kann. Dass gerade dieses Menthenon weiter dadurch ausgezeichnet ist, dass es ein leicht entstehendes Condensationsproduct mit *zwei* Molekülen

---

17) Nach d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1898, 230.

Benzaldehyd liefert, habe ich auch bereits vor Jahren gezeigt[18]).

Man wird darauf achten müssen, ob analog gebaute Verbindungen entsprechende Anomalien aufweisen.

Nach den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen sind nunmehr die beiden theoretisch aus dem Terpinenterpin ableitbaren Terpinenole[19]), das Δ^1- und Δ^4-*p-Menthenol*, bekannt und man ist in der Lage, sie auf Grund der von mir angegebenen Reactionen mit aller Schärfe selbst in Gemengen nachzuweisen. So wird sich jetzt leicht feststellen lassen, ob die durch Umsetzung von Terpinendihalogeniden mit Kali entstehenden oder durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus Terpinenterpin sich bildenden Producte[20]) einheitlich sind, oder ob sie Gemenge von Terpinenol-(1) und Terpinenol-(4) vorstellen.

Nachstehend seien die characteristischen Merkmale, welche diese beiden Alkohole $C_{10}H_{17}OH$ wesentlich von den seit langer Zeit bekannten Terpineolen unterscheiden, noch einmal zusammengefasst:

---

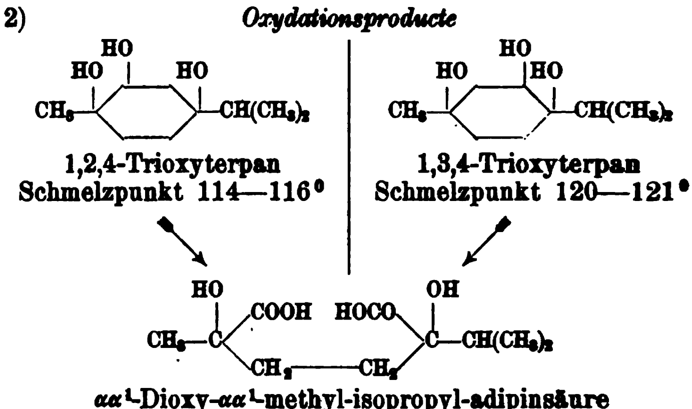
18) Diese Annal. 305, 278.

19) Vergl. diese Annal. 356, 206.

20) „ „ „ 356, 216 und 217.

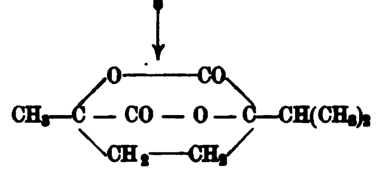
Terpinenol (4) [= Δ^{1}-Menthenol (4)]	*Terpinenol* (1) [= Δ^{3}-Menthenol (1)]
1) Giebt mit Halogenwasserstoff Terpinenhalogenide	Ebenso.

2) *Oxydationsproducte*



1,2,4-Trioxyterpan Schmelzpunkt 114—116° | 1,3,4-Trioxyterpan Schmelzpunkt 120—121°

$\alpha\alpha^{1}$-Dioxy-$\alpha\alpha^{1}$-methyl-isopropyl-adipinsäure
Schmelzp. 205—206° (activ); Schmelzp. 188—189° (inactiv)



Flüchtiges Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 63—64° (activ), Schmelzp. 72—73° (inactiv).

3) Das 1,2,4-Trioxyterpan giebt mit Säuren: *Carvenon*, Semicarbazon gut lösl. in Alkohol, Schmelzpunkt 202°.	Das 1,3,4-Trioxyterpan giebt mit Säuren: *Menthenon*, Semicarbazon fast unlöslich in Alkohol, Schmelzpunkt 224—226°.

IV. Ueber den synthetischen Aufbau der beiden tertiären Alkohole der Terpinenreihe, das Terpinenol-(4) [= Δ^1-Menthenol-(4) und Terpinenol-(1) = [Δ^3-Menthenol-(1)].

1. Synthese von Terpinenol-(4).

Dass es gelungen ist, aus dem *Sabinaketon*, $C_9H_{14}O$, durch das Sabinenhydrat hindurch diesen Alkohol zu gewinnen, ist schon in der Abhandlung 93[21]) kurz besprochen. Die Synthese verläuft in den Phasen:

O — CH_3 OH — CH_3 — CH_3, OH

C_3H_7 — C_3H_7 — C_3H_7 — C_3H_7

Sabinaketon → Sabinenhydrat → intermediär → Terpinenol-(4).

Hier soll noch bezüglich der optischen Eigenschaften der erhaltenen Substanzen einiges nachgetragen werden. Das krystallisirte, bei 38—39° schmelzende, durch Umsetzung von Sabinaketon mit Magnesiumjodmethyl gewonnene *Sabinenhydrat*[22]) erwies sich als ziemlich stark *rechts* drehend:

S=1,8611, L(Aether)=7,8478, d=0,761, t=15°, p=19,17%, l=1-dm,

$\alpha = +7°50'$,

$[\alpha]_D = +53{,}67°$

Auch das durch Schütteln mit Schwefelsäure daraus gewonnene *Terpinenol*-(4) war *rechts*drehend:

S=1,8778, L(Aether)=8,0986, d=0,751, t=15°, p=18,82%, l=1-dm,

$\alpha = +1°30'$,

$[\alpha]_D = +10{,}53°$.

Der *synthetische* Alkohol ist also *identisch* mit dem im

---

21) Diese Annal. 360, 94.

22) Diese Annal. 357, 65.

Cardamomenöl und *Majoranoöl natürlich vorkommenden*[23]), wenn auch vielleicht mit etwas inactivem Material vermischt.

2. *Synthese von Terpinenol-(1).*
(Mitbearbeitet von *Richard Heyer.*)

Der Synthese dient auch als Ausgangsmaterial das *Sabinaketon.* Dies wird nach dem neulich[24]) angegebenem Verfahren in das krystallisirte Monochlorhydrat verwandelt, aus diesem durch Salzsäure-Entziehung *Δ^3 (= Δ^4)-Isopropylhexenon* bereitet und letzteres mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung gebracht. Man hat hier also folgende Reactionsphasen:

O ... C_3H_7 — Sabinaketon; O ... C_3H_7 Cl; O ... C_3H_7 — Δ^3-Isopropylhexenon; CH_3 OH ... C_3H_7 — Terpinenol-(1).

Das zur Reaction dienende *Isopropylhexenon* war aus dem durch mehrfache Krystallisation gereinigten, bei 169—170° schmelzenden *Semicarbazon* mit Hülfe von Oxalsäure regenerirt und zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt 95—96° unter 12 mm Druck
d_{22}=0,944, n_D=1,4817 bei 22°

	Berechnet für $C_9H_{14}O$ $\overline{|}$	Gefunden
M	41,20	41,65

Terpinenol-(1).

Das durch Umsetzung von Magnesiumjodmethyl mit Δ^3-Isopropylhexenon in ätherischer Lösung gewonnene Product wurde (ohne anzusäuren) mit Wasser zersetzt

[23]) Diese Annal. 350, 168, 169; 356, 206.
[24]) Diese Annal. 359, 275.

und mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Entfernung des Aethers wurde das Terpinenol als eine sehr angenehm nach Terpineol riechende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Siedepunkt 92—97° bei 14 mm Druck

d_{24}=0,9210, n_D=1,4778 bei 24°

	Berechnet für $C_{10}H_{17}OH|\overline{\ }$	Gefunden
M	47,16	47,31 .

0,1511 g gaben 0,4269 CO_2 und 0,1553 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C	77,85	77,06
H	11,77	11,51 .

Bei dem Versuch, den Siedepunkt des Alkohols unter gewöhnlichem Druck zu bestimmen, wurde die Erfahrung gemacht, dass dabei erhebliche Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt. Wenn damit empfindliche Verluste an kostbarem Material entstanden waren, so war doch andererseits die Beobachtung von Werth, dass der Alkohol bei gewöhnlichem Druck etwas unterhalb 215° zu sieden scheint, namentlich aber die, dass der durch Wasserabspaltung entstandene *Kohlenwasserstoff* nichts anderes war als *Phellandren*, dessen Anwesenheit sich schon durch den charakteristischen Geruch bemerkbar machte, namentlich aber durch die sofortige Bildung von *Phellandrennitrit* bei der Einwirkung von N_2O_3. Man kann zweifelhaft sein, ob das angewandte Terpinenol(-1) nicht schon Phellandrenhydrat

```
          CH3
          |
          C—OH
        /   \
     HC       CH2
     ||       |
     HC       CH2
        \   /
          CH
          |
          CH(CH3)2
```

von vornherein enthalten, oder ob das Terpinenol-(1) vor der Wasserabspaltung eine partielle Bindungsverschiebung erlitten hat. Die Frage mag vorläufig offen bleiben, wenn es mir auch wahrscheinlicher zu sein scheint, dass das sehr labile Δ^4-Isopropylhexenon sich schon während des Verlaufs der Grignard-Reaction zum Theil zu $\Delta^2(=\Delta^6)$-Isopropylhexenon isomerisirt hat, welches dann natürlich zu Phellandrenhydrat führen muss.[25])

Worauf es hier wesentlich ankam, war nachzuweisen, ob der synthetische Alkohol überhaupt *Terpinenol*-(1) enthielt, und dass das zutrifft, geht aus folgendem Versuch hervor.

Der Alkohol wurde unter den bekannten Bedingungen mit Permanganat zum Glycerin oxydirt. Das in der üblichen Weise isolirte Product bildete nach der Destillation im Vacuum eine Masse von glasiger Consistenz, welche auch aus einer Chloroformlösung keine Krystalle absetzte. Als aber das Product zur Zerstörung etwaiger die Krystallisation hemmender Fremdkörper noch einmal bei Gegenwart von etwas Kali mit wenig Permanganat behandelt worden war, resultirte ein aus Chloroform in harten, dicken Krystallen anschiessendes Präparat, welches bei 120—121° schmolz und gemischt mit Krystallen von *1,3,4-Trioxyterpan* (s. oben) keine Schmelzpunktsdepression aufwies.

Bei der Zerlegung mit Salzsäure lieferte das bei 120—121° schmelzende Oxydationsproduct neben Cymol ein Keton, das ein sehr schwer lösliches Semicarbazon gab, dessen Schmelzpunkt einige Grade oberhalb dem des Carvenonsemicarbazons lag. Zu einer weitergehenden Reinigung reichte die Menge des vorhandenen Materials nicht aus, doch darf nach den gemachten Beobachtungen als sicher gelten, dass der synthetische Alkohol reichlich Terpinenol-(1) enthielt.

---

25) Vergl. diese Annal. 359, 285.

V. Weitere Synthesen in der Terpinen-Gruppe.

In einer früheren Mittheilung[26]) sind Versuche beschrieben, welche zeigen, wie man vom Sabinaketon ausgehend zum 1,4-Terpin und dessen höheren Homologen, sowie zu den entsprechenden Dihalogeniden gelangen kann. Die dort angegebene Versuchsanordnung erlaubt natürlich mannigfache Variationen. Von den auf dem betretenen Wege erhältlichen Körpern scheinen mir einiges Interesse noch die durch ihren symmetrischen Bau ausgezeichneten Di-isopropyl-Derivate zu besitzen, welche dem Typus:

```
       CH3
   CH<
   |   CH3
   |—X
  / \
 |   |
  \ /
   |—X
   |   CH3
   CH<
       CH3
```

angehören und wo X = OH, Cl, Br, J sein kann.

Um diese zu gewinnen, wurde unter den bekannten Bedingungen Sabinaketon mit Isopropylmagnesiumjodid in Umsetzung gebracht, das Reactionsproduct (ohne Anwendung von Säure) durch Eiswasser zerlegt und im Dampfstrom destillirt.

Der in das Destillat gehende neu gewonnene tertiäre Alkohol stellte ein unter 14 mm zwischen 102—107° siedendes dickes Oel von terpineol-artigem Geruch vor. Dieser Alkohol nahm beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam Wasser auf[27]), unter Bildung des Terpins:

---

26) Diese Annal. 357, 64.

27) Man vergleiche Annal. 360, 95.

$$\begin{array}{c} \quad OH \qquad\quad OH \\ (CH_3)_2CH-\!\!\!\!\!\!\quad C_6H_8\quad\!\!\!\!\!\!-CH(CH_3)_2. \end{array}$$

Das Terpin bildete nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 139° schmelzende Tafeln.

Sehr leicht setzt sich der einwerthige tertiäre Alkohol mit Halogenwasserstoffsäuren in Eisessiglösung um.

Das *Bichlorhydrat*

$$\begin{array}{c} \quad Cl \qquad\quad Cl \\ (CH_3)_2CH-\!\!\!\!\!\!\quad C_6H_8\quad\!\!\!\!\!\!-CH(CH_3)_2 \end{array}$$

ist selbst in warmem Methylalkohol nicht ganz leicht löslich und schmilzt bei 111—112°.

0,1756 g gaben 0,2115 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}Cl_2$	Gefunden
Cl	29,91	29,78

Das entsprechende *Bibromid* $C_{12}H_{22}Br_2$ schmilzt bei 120—121°.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

(Eingelaufen am 8. Juli 1908.)

[Sechsundneunzigste Abhandlung.]

Ueber Terpinen und seine Modificationen.

I. Ueber β-Terpinen.

CH_2
||
C
H_2C CH_2
HC CH_2
C
|
$CH(CH_3)_2$

Wie ich vor einiger Zeit schon mitgetheilt habe[1]), lässt sich dieser Kohlenwasserstoff aus Sabinaketon synthetisch erhalten. Er war bis dahin aber nur, wie l. c. angegeben worden ist, in kleiner Menge dargestellt und noch nicht eingehender untersucht worden. Jetzt ist die Untersuchung weiter gediehen und der Kohlenwasserstoff konnte so scharf characterisirt werden, dass künftig seine Auffindung auch in Gemengen möglich sein wird.

---

[1]) Diese Annal. 357, 68.

Den Ausgangspunkt für die Synthese des β-Terpinens bildet der durch Wechselwirkung von Sabinaketon, Zink und Bromessigester entstehende *Sabinaketolessigester.*

```
        CH2CO2R
        |
        C—OH
       / \
    HC \   CH2
    |   \  |
   H2C   \ CH2
     \   | /
        C
        |
        CH(CH3)2
```

Die Isolirung dieser Verbindung für den vorliegenden Zweck ist unnöthig, auch schwierig, da der Oxyester zum Theil schon unter den Bedingungen der Darstellung — wie das auch in vielen analogen Fällen eintritt — Wasser verliert. Um die Wasserabspaltung, also die Ueberführung des Oxyesters in den ungesättigten Ester, zu vervollständigen, ist früher Kaliumbisulfat zur Verwendung gekommen. Ich habe neuerdings gefunden (worauf ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde), dass sich da, wo leicht veränderliche Verbindungen vorliegen, oder wo die Wasserabspaltung sich sehr leicht vollzieht, an Stelle des Kaliumbisulfats mit grossem Vortheil *Essigsäureanhydrid* Verwendung finden kann. Für den vorliegenden Zweck wurde der Versuch in folgender Weise geleitet.

Je 40 g Sabinaketon wurden mit 44 g bromessigsaurem Methyl, 19 g Zink und 180 g Benzol in bekannter Weise in Reaction gebracht. Nach beendeter Einwirkung und Entfernung des Benzols und der nicht zur Condensation gelangten Antheile hinterblieben 52 g Ester, der mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid eine Stunde auf 140° erwärmt wurde. Dann wurde durch Waschen mit kaltem Wasser die Säure entfernt, der sich abscheidende Ester abgehoben, im fünffachen Volum

Alkohol gelöst und nach Zusatz einer concentrirten wässrigen Lösung von 25 g Kali eine halbe Stunde gekocht.

Aus dem Kalisalz wurde dann die ungesättigte Säure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und im Vacuum rectificirt. Es wurden aus je 40 g angewandten Ketons 34 g halbfeste Säure erhalten. Das Product wurde durch scharfes Absaugen von den flüssigen Säureantheilen befreit und so als blendend weisse, blättrige Krystallmasse erhalten.

Die so gewonnene Säure enthält aber immer noch etwas ölige Antheile, welche den Schmelzpunkt drücken, der neulich in Folge dessen mit 47—48° zu niedrig angegeben ist. Krystallisirt man eine grössere Menge der Säure aus heissem Ligroïn um, so findet man den Schmelzpunkt bei 67—68°.

Für eine aus Sabinaketolessigsäure entstehende ungesättigte Säure sind mehrere Formeln denkbar, nämlich:

I.: $CHCO_2H$ ‖ C; HC, CH_2; H_2C, CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

II.: $CH . CO_2H$ ‖ C; H_2C, CH_2; HC, CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

III.: $CH . CO_2H$ ‖ C; HC, CH_2; HC, CH_2; CH; $CH(CH_3)_2$

IV.: CH_2CO_2H; C; H_2C, CH_2; HC, CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

V.: CH_2CO_2H; C; H_2C, CH; HC, CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

VI.: CH_2CO_2H; C; HC, CH; HC, CH_2; CH; $CH(CH_3)_2$

Wie in den meisten analogen Fällen entsteht auch im vorliegenden kein ganz einheitliches Product. Der bei 67—68° schmelzenden Säure ist, wie eben bemerkt, eine ölige beigemengt, welche sich etwas anders verhält und die jedenfalls eine stereoisomere oder chemisch isomere Form der festen Säure vorstellt. Bei der Kohlensäureabspaltung verhält sich die krystallisirte Säure wie eine Verbindung der Formel II. Eine eingehendere Untersuchung der Säure steht noch aus, hat auch für den vorliegenden Zweck nur secundäres Interesse, denn es kam hier nicht auf eine nähere Kenntniss der Säure, sondern des daraus durch CO_2-Abspaltung erhältlichen *Kohlenwasserstoffs* an. Bei dessen Entstehung aus der Säure kann ja, wie ich früher[2]) eingehend nachgewiesen habe, eine Bindungsverschiebung eintreten. Im Augenblick war es nur von Wichtigkeit zu wissen, ob man — wie erwartet war — auf dem eingeschlagenen Wege zu einem *Methen*kohlenwasserstoff kommen könne und das hat sich mit Sicherheit als *zutreffend* nachweisen lassen.

Methenkohlenwasserstoffe sind aus den angeführten Säuren aber nur drei ableitbar, nämlich:

I.	II.	III.
CH_2	CH_2	CH_2
C	C	C
HC CH_2	H_2C CH_2	HC CH_2
H_2C CH_2	HC CH_2	HC CH_2
C	C	CH
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$
Sabinen	β-Terpinen	β-Phellandren

I ist identisch mit *Sabinen*, III ist identisch mit *β-Phellandren*. Da der aus der krystallisirten Säure entstehende Kohlenwasserstoff in seinen Eigenschaften mit

---

[2]) Diese Annal. 360, 27.

jenen beiden nicht übereinstimmt, bleibt nur die Formel II für ihn übrig, d. h. er ist als *β-Terpinen* anzusprechen.

Die Kohlensäureabspaltung aus der krystallisirten trockenen Säure vollzieht sich bei der Destillation im Wasserstoffstrom bei gewöhnlichem Druck leicht und glatt. (Man vergl. Annal. **360**, 31 sub. 5.)

Der mit Natronlauge gewaschene, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte und über Natrium destillirte Kohlenwasserstoff aus verschiedenen Darstellungen zeigte folgende Eigenschaften[3]).

Siedepunkt 173—174°
1. $d_{22} = 0,838$, $n_D = 1,4754$ bei 22°.
2. $d_{22} = 0,840$, $n_D = 1,4751$ „ 22°.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}\overline{|}^2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
M	45,24	45,72	45,60

Die grosse Reinheit der angewandten Säure und die inzwischen über die Darstellung derartiger Kohlenwasserstoffe gesammelten praktischen Erfahrungen (diese Annal. **359**, 291; **360**, 26 ff.) sind nicht ohne Einfluss auf die Natur des erhaltenen Products geblieben. Bei dem ersten, allerdings in viel kleinerem Maassstab ausgeführten Versuch[4]), war der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs (zu ca. 176°) und die Dichte (0,843) etwas höher gefunden als vorstehend angegeben ist. Die letzten Ermittelungen sind aber aus den angedeuteten Gründen unzweifelhaft zuverlässiger.

Die gefundene Molekularrefraction entspricht ganz der, welche man für einen Methenkohlenwasserstoff erwarten konnte. Sehr bemerkenswerth ist *der niedrige Siedepunkt des β-Terpinens.* Auf Grund der Darstellung hätte man ja annehmen können, dass der ungesättigten

---

[3]) Des Vergleiches wegen seien die Eigenschaften des *Sabinens* hier aufgeführt [s. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40** (1907), 585]: Siedepunkt 163—165°, $d_{20} = 0,842$, $n_D = 1,4678$, M = 44,88 (berechnet für $C_{10}H_{16} = 43,53$).

[4]) Diese Annal. **357**, 69.

Säure die Formel I (s. oben) zukommt, bei deren Zersetzung müsste dann in erster Linie *Sabinen* entstehen, das sich nicht vollständig zu β-Terpinen zu isomerisiren brauchte. Der Siedepunkt des Präparats könnte dann in Folge eines Sabinen-Gehalts gedrückt werden. Es sei hier aber sogleich eingeschaltet, dass sich bei den nachher zu besprechenden Oxydationsversuchen die Gegenwart von Sabinen *nicht* hat nachweisen lassen.

Das β-Terpinen zeigt nun auch sonst sehr characteristische Eigenschaften. Uebereinstimmend ist mit Sabinen nur das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren. Mit Eisessigsalzsäure liefert β-Terpinen in vortrefflicher Ausbeute *Terpinenbihydrochlorid.*

Fügt man zu einer alkoholisch-ätherischen Lösung des β-Terpinens unter guter Abkühlung bis zur Gelbfärbung *Brom,* so scheidet sich alsbald ein schwer lösliches *Tetrabromid* aus, das nach dem Umkrystallisiren aus warmem Essigester in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 154—155° erhalten wird.

0,1815 g gaben 0,2160 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$	Gefunden
Br	70,14	69,90

Für dies *Tetrabromid,* dessen Umsetzungsproducte allerdings noch zu untersuchen bleiben, muss man einstweilen die Formel

```
        CH2Br
        |
        CBr
       /   \
   H2C       CH2
    |         |
  BrHC       CH2
       \   /
        CBr
        |
        C3H7
```

in Anspruch nehmen. Es ist das höchstschmelzende Tetrabromid der Terpenreihe, das man bisher kennt.

Mit *salpetriger Säure* reagirt das β-Terpinen nur sehr langsam. Erst nach längerer Zeit erhält man daraus etwas von dem gewöhnlichen Terpinennitrosit. Höchst charactéristisch ist das Verhalten des β-Terpinens gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Die Aehnlichkeit im Bau des β-Terpinens mit dem, welchen man jetzt dem β-Phellandren zuschreibt, veranlasste zu dem Versuch, β-Terpinen im Sonnenlicht mit Sauerstoff zu schütteln. Denn unter diesen Bedingungen hatte ich aus dem Phellandren des Wasserfenchelöls *Isopropylhexenon* erhalten[5], ein Vorgang, der in dem Sinne

CH_2 = C
HC CH_2
HC CH_2
CH
C_3H_7
⟶
CO
HC CH_2
HC CH_2
CH
C_3H_7
+ HCO_2H

interpretirt worden war.

Es zeigte sich nun, dass β-Terpinen, wenn man es im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser mit Sauerstoff durchschüttelt, mit derselben Leichtigkeit wie der Kohlenwasserstoff des Wasserfenchelöls Sauerstoff absorbirt. Dabei entsteht eine, sofort mit Semicarbazid reagirende Verbindung, die in ganz entsprechender Weise, wie es l. c. für das Isopropylhexenon aus Phellandren angegeben ist, isolirt wurde. Die Erwartung, dass man auch vom β-Terpinen aus unter Abbau der Methen-Gruppe zu einem Isopropylhexenon gelangen würde, hat sich aber als nicht gerechtfertigt erwiesen.

Etwa 3 g β-Terpinen wurden in einer 2 Liter fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Flasche mit 150 ccm

---

5) Diese Annal. **343**, 30.

Wasser 15 Stunden unter directer Sonnenbelichtung durchgeschüttelt. Der Sauerstoff wird bald sehr lebhaft absorbirt und das Wasser nimmt sauere Reaction an, während der Kohlenwasserstoff sich in ein dickliches, in Wasser untersinkendes Oel verwandelt.

Destillirt man nach der angegebenen Zeit mit Wasserdampf, so geht ein flüchtiges, nach Cuminol riechendes Oel über, das leicht an Semicarbazid geht. Das sich schnell gelb färbende *Semicarbazon*[6]) bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmelzp. 210—211°, die mit Cuminol-semicarbazon gemischt keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Zerlegen mit Oxalsäure der Aldehyd regenerirt und dann durch Kochen mit Silberoxyd oxydirt. Aus dem durch Salzsäure zerlegten Silbersalz führte Wasserdampf eine sofort erstarrende, bei 115—116° schmelzende Säure mit, die, wie auch aus einer Analyse des *Silbersalzes* hervorgeht, mit *Cuminsäure* identisch ist.

0,0975 g gaben 0,0388 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag	39,82	39,80

Bei den geschilderten Vorgängen geht das β-Terpinen also unter intermediärer Entstehung eines Sauerstoff-Additionsproducts in Bihydrocuminaldehyd über, der sich gleichzeitig zu Cuminaldehyd oxydirt.

Die Oxydation des *β-Terpinens* mit *Permanganat* wurde in der Weise durchgeführt, dass je 5 g Kohlenwasserstoff mit 11,7 g Kaliumpermanganat, 400 g Eis und 400 g Wasser etwa eine Stunde auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt wurden. Die Verarbeitung des entstandenen Products erfolgte wie üblich. Von Bedeutung

---

6) Vergl. diese Annal. 340, 6.

für die vorliegende Untersuchung war wesentlich, ob man zu denselben oder anderen Oxydationsproducten gelangen würde, wie bei Anwendung von auf gewöhnlichem Wege erhältlichem „Terpinen“. Es hat sich nun herausgestellt, dass man beim Ausgehen von β-Terpinen zu ganz *anderen* Verbindungen kommt. Insbesondere war die Anwesenheit der beiden Stoffe (bei 189° schmelzende Säure und bei 237° schmelzender Erythrit) nicht nachzuweisen, welche, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden wird, bei der Oxydation von Terpinen aus anderer Quelle stets auftreten.

Die aus β-Terpinen erhaltenen neutralen Producte gingen unter 10 mm bei etwa 225° über und erstarrten glasartig. Es konnte bisher nur eine sehr kleine Menge von Krystallen daraus erhalten werden, die zur Untersuchung noch nicht ausreichte. Ein Theil der neutralen Producte wurde nicht destillirt, sondern mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Unter starker Verharzung entstand etwas cuminolartig riechendes Oel, welches schnell und ziemlich vollständig an Semicarbazid ging (Schmelzpunkt des rohen Semicarbazons 201—202°). Die nähere Untersuchung dieser Producte steht noch aus.

II. Ueber die Constitution des gewöhnlichen Terpinens.

Durch die in der vorhergehenden Mittheilung (Abhandl. 95) und im vorstehenden Kapitel gemachten Feststellungen sind die experimentellen Grundlagen geschaffen worden, welche es erlauben, die Frage nach der Constitution des gewöhnlichen Terpinens definitiv zu erledigen.

Bei Inangriffnahme der Aufgabe hatte man im Auge zu behalten: 1. dass es mehrere Terpinene geben kann

(vergl. diese Annal. **356**, 224) und 2. dass bei den Methoden, welche zur Gewinnung von Terpinen in Anwendung kamen, Gemische nicht nur verschiedener Terpinenmodificationen, sondern eventuell auch Gemische von Terpinen mit anderen Terpenen auftreten können, von denen allerdings hauptsächlich nur Terpinolen in Betracht kommt. Die Untersuchung ist nun auf Material verschiedener Provenienz ausgedehnt worden und zwar kamen Kohlenwasserstoffe folgender Herkunft zur Verwendung:

1. *Terpinen* aus dem bei 52° schmelzenden Terpinendihydrochlorid (s. diese Annal. **350**, 148).

2. *Terpinen*, welches durch Inversion von Pinen hergestellt worden war (s. diese Annal. **239**, 35).

3. Auf einem neuen Wege *synthetisch* aus Sabinaketon* (durch Sabinenhydrat hindurch) *gewonnenes Terpinen* (s. unten).

Zum Verständniss des Untersuchungsganges ist daran zu erinnern, dass durch meine vorhergehenden Untersuchungen die Frage nach der Constitution des Terpinens auf folgende drei Möglichkeiten eingeengt war[7]):

CH_3	CH_2	CH_3
C	C	C
H_2C CH	H_2C CH_2	H_2C CH
α	β	γ
H_2C CH	HC CH_2	HC CH_2
C	C	C
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$

Ich unterscheide diese drei Kohlenwasserstoffformen, welche alle mit Halogenwasserstoffsäuren in die *Terpinendihalogenide*

---

[7]) Diese Annal. **356**, 223 ff.

```
            CH3
            |
            C.Hal
           /   \
       H2C      CH2
        |        |
       H2C      CH2
           \   /
            CHal
            |
            CH(CH3)2
```

übergehen müssen, von jetzt ab, der Einfachheit wegen, als α-, β-, γ-Terpinen.

Das β-Terpinen ist auf Grund der im vorstehenden Kapitel gemachten Angaben jetzt leicht aufzufinden. Es wird gewiss gelegentlich in einem z. B. aus Terpinenbihydrochlorid dargestellten Rohterpinen vorkommen können. Dass es aber in der hauptsächlich zwischen 179—181° siedenden Kohlenwasserstofffraction, welche ich früher *Terpinen* benannt habe[8]) und welche leicht Terpinennitrosit liefert, in erheblicher Menge *nicht* enthalten sein kann, ist nunmehr festgestellt. Denn 1. siedet das β-Terpinen noch niedriger als Limonen, 2. liefert es mit salpetriger Säure nur sehr langsam und unvollständig Terpinennitrosit, 3. ist es niemals gelungen, aus dem gewöhnlichen „Terpinen" ein krystallisirtes Tetrabromid zu isoliren, während das β-Terpinen sich in ein schwer lösliches Bromid überführen lässt. 4. giebt β-Terpinen andere Oxydationsproducte.

Somit kann das gewöhnliche Terpinen nur aus der α- oder der γ-Modification oder einem Gemenge beider bestehen.

Die Auffindung des *α-Terpinens* ist durch das in der vorigen (95.) Abhandlung Mitgetheilte aber auch zu einer ausserordentlich leichten Aufgabe gemacht. Das erhellt aus folgender Ueberlegung.

---

[8]) Diese Annal. **230**, 260; **239**, 33.

α-Terpinen muss bei vorsichtiger Oxydation in einen Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ und zwar in *1, 2, 3, 4-Tetraoxyterpan* überführbar sein. Diese letztere Verbindung muss sich dann bei weiterer Oxydation zu der durch ihr *Dilacton* so ausserordentlich leicht und scharf nachweisbaren *αα¹-Dioxy-α-methyl-α¹-isopropyl-adipinsäure* abbauen lassen.

Folgende Formeln verdeutlichen das:

CH_3	CH_3	CH_3
C	C.OH	C.OH
H_2C CH	H_2C CHOH	H_2C COOH
H_2C CH	H_2C CHOH	H_2C COOH
C	C.OH	C.OH
$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$
α-Terpinen	1,2,3,4-Tetraoxyterpan	*αα*¹ Dioxy-*αα*¹-methylisopropyladipinsäure

Da *einzig und allein* das *α-Terpinen* die eben formulirte Abwandlung erleiden kann, so ist mit dem Nachweis der Entstehung der substituirten *αα*¹-Dioxyadipinsäure das Vorhandensein jenes Kohlenwasserstoffs sicher gestellt.

Es mag hier sogleich vorgreifend bemerkt werden, dass alle drei auf den oben angegebenen Wegen bereiteten Terpinen-Proben bei der Oxydation die fragliche Adipinsäure geliefert haben, und dass **damit zur Evidenz erwiesen ist, dass das gewöhnliche Terpinen als integrirenden Bestandtheil α-Terpinen = $\Delta^{1,3}$ Bihydrocymol enthält,** von dem sich, wie früher schon klar geworden ist[9]), auch das *Terpinennitrosit* ableitet. Gleichzeitig hat sich aber auch ergeben, dass alle untersuchten Terpinen-Proben *neben α*-Terpinen noch einen

---

9) Diese Annal. 356, 223. Man vergleiche dazu auch Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2967.

zweiten gut zu diagnosticirenden Kohlenwasserstoff enthielten, *dass also alles bisher dargestellte Terpinen als ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe zu betrachten ist.*

Dieser zweite Kohlenwasserstoff giebt als Oxydationsproduct einen bei 237° schmelzenden Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$, welcher bei weiterer Oxydation *nicht* $\alpha\alpha^1$-Dioxy-$\alpha\alpha^1$-methylisopropyladipinsäure liefert, der sich also auch nicht vom α-Terpinen ableiten kann. Davon wird weiter unten noch die Rede sein.

1) *Abbau von Terpinen aus Terpinendichlorhydrat* (Schmelzp. 52°).

Das Terpinen wurde aus dem Chlorhydrat in früher beschriebener Weise[10]) bereitet und in folgender Weise oxydirt.

7 g des Kohlenwasserstoffs werden in einer Kupferblase mit 33 g krystallisirtem Kaliumpermanganat, 14 g Kaliumhydroxyd, 400 g Eis und 400 ccm Wasser eine Stunde hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann wird nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, vom Braunstein abfiltrirt und die Oxydationslauge unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbad zu Trockner gebracht. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt und der Rückstand aus der alkoholischen Lösung nach dem Entfernen des Alkohols mit möglichst wenig heissem Wasser aufgenommen und der Krystallisation überlassen. Es scheidet sich ein Krystallbrei aus, der abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wird. Die Krystalle werden auf Thon abgesaugt und aus der 15- bis 20fachen Menge 25procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Products liegt bei 235—236°, bei schnellerem Erhitzen bei 237—238°. Es ist in Aether, Ligroin, Essigester und Chloroform wenig löslich, auch schwer löslich in kaltem Alkohol und in

[10]) Diese Annal. 350. 148



Wasser, leichter in den heissen Lösungsmitteln. Bei vorsichtigem Erhitzen für sich sublimirt die Verbindung unzersetzt in schönen Kryställchen.

0,1325 g gaben 0,2866 CO_2 und 0,1166 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$	Gefunden
C	58,77	58,99
H	9,89	9,87

Es liegt hier also ein *Erythrit* $C_{10}H_{16}(OH)_4$ vor, wie ein solcher aus einem zweifach ungesättigten Terpenkohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Permanganat auch entstehen sollte.

Die von dem Erythrit abgesaugte Oxydationslauge wurde zunächst — um alle neutralen Oxydationsproducte zu entfernen — mit Essigester ausgeschüttelt, dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, einmal mit Aether durchgeschüttelt, der neben Verunreinigungen Essigsäure, aber nur wenig krystallisirende Säure aufnimmt, und schliesslich erschöpfend mit Essigester extrahirt. In den Essigester geht eine Säure, welche nach geeigneter Concentration des Lösungsmittels auskrystallisirt und dann noch einmal aus der etwa sechsfachen Menge kochenden Wassers umkrystallisirt wurde.

Die Säure schmolz unter Wasserabgabe bei 189°.

0,1318 g gaben 0,2480 CO_2 und 0,0914 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_6$	Gefunden
C	51,24	51,51
H	7,76	7,80

Dass diese Säure mit der *inactiven* $\alpha\alpha^1$-*Dioxy-α-methyl-*α^1-*isopropyl-adipinsäure* identisch ist, welche auch bei der Oxydation der Terpinenole entsteht[11]), wurde exact bewiesen, einerseits durch Ueberführung in das bei 72—73°

[11]) Diese Annal. Abh. 95 und 356, 213.

schmelzende Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$, andererseits durch Aboxydation zu dem *Diketon* $C_8H_{14}O_2$ (ω-Dimethylacetonylaceton)[12]. 1 g Säure wurde unter den l. c. angegebenen Bedingungen in schwach saurer Lösung vorsichtig mit Permanganat oxydirt und bei der Destillation der Oxydationsflüssigkeit genügend von dem Diketon erhalten, um es mit Sicherheit zu identificiren, wozu das bei 201° schmelzende als *Pyrrolverbindung* gekennzeichnete Umsetzungsproduct mit Semicarbazid sehr gute Dienste leistete.

2. *Abbau von Terpinen aus Pinen.*

Für die Oxydationsversuche wurde eine bei 179 bis 181° siedende Fraction benutzt, welche durch Inversion von amerikanischem Terpentinöl mit Schwefelsäure dargestellt war[13]). Die Operationen wurden genau in der sub 1 beschriebenen Weise geleitet und führten zu dem gleichen Resultat, d. h. es wurde einerseits der bei 235—236° schmelzende *Erythrit*, andererseits die bei 189° schmelzende *$\alpha\alpha^1$-Dioxy-$\alpha\alpha^1$-methyl-isopropyl-adipinsäure* erhalten. Die Ausbeute an beiden Producten war aber — bezogen auf die angewandte Kohlenwasserstoffmenge — geringer als bei Anwendung von Terpinen aus Terpinenbichlorhydrat, woraus geschlossen werden kann, dass das Terpinen aus Pinen noch fremde Kohlenwasserstoffe in sich schliesst.

3. *Abbau von Terpinen aus Sabinenhydrat.* (Methylsabinaketol).

Wenn man aus Sabinaketon unter Anwendung von *überschüssigem* Methylmagnesiumjodid das *Sabinenhydrat* herstellt[14]), so erhält man, wie ich früher noch nicht besonders erwähnt habe, als Nebenproduct *Terpinen*, das seine Bildung der wasserabspaltenden Wirkung des

---

12) Vergl. Abh. 95.

13) Diese Annal. 239, 35.

14) Diese Annal. 360, 94 und 357, 65.

Methylmagnesiumjodids auf intermediär entstandenes Terpinenol(-4) verdankt. Diese Entstehungsweise des Terpinens ist deshalb für die gegenwärtige Untersuchung von Bedeutung, weil bei der Gewinnung des Kohlenwasserstoffes die Anwendung von Säure, welche Bindungsverschiebungen Vorschub leisten könnte, vollständig ausgeschlossen ist. Immerhin kann die Wasserabspaltung auch hier nach mehreren Richtungen eintreten, wie aus folgendem Schema erhellt:

CH_3; C.OH; HC; CH_2; H_2C; CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

Sabinenhydrat →

CH_3; C; HC; CH_2; H_2C; CH_2; C.OH; $CH(CH_3)_2$

Terpinenol(-4)

CH_3; C; HC; CH_2; HC; CH_2; C; $CH(CH_3)_2$

α-Terpinen

CH_3; C; HC; CH_2; H_2C; CH; C; $CH(CH_3)_2$

γ-Terpinen

CH_3; C; HC; CH_2; H_2C; CH_2; C; $C(CH_3)_2$

Terpinolen.

Für die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs verfährt man so, dass nach Entfernung des Aethers aus dem mit kaltem Wasser zerlegten Einwirkungsproduct von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon der Rückstand der fractionirten Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird. Diese Fractionirung mit Wasserdampf wird

mit dem zuerst übergegangenen Product mehrfach wiederholt. Die so gewonnenen flüchtigsten Antheile werden schliesslich, um jede Spur noch vorhandenen Terpenalkohols zu entfernen, mehrfach über metallischem Natrium fractionirt.

Das auf diese Weise erhaltene Terpinen, welches zur Verarbeitung kam, zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt 174—179°, $d_{22} = 0,842$, $n_D = 1,4719$.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}\overline{|}^{2}$	Gefunden
M	45,24	45,22

Bemerkt zu werden verdient die Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Molekularrefraction, obgleich das Präparat reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs mit conjugierten Doppelbindungen enthält.

Die Oxydation dieses Terpinens mit Permanganat zeitigte nämlich genau dieselben Resultate, welche unter Anwendung von Terpinen anderer Herkunft gewonnen waren.

Es entstand und liess sich unter den entsprechenden Bedingungen isoliren: 1. der *Erythrit* vom Schmelzp. 236°, 2. die *$\alpha\alpha^1$-Dioxy-$\alpha\alpha^1$-methylisopropyl-adipinsäure* vom Schmelzp. 189°.

4. *Verhalten und Ursprung des bei der Oxydation von Terpinen verschiedener Herkunft erhaltenen Erythrits.*

Der etwas oberhalb 236° schmelzende *Erythrit* $C_{10}H_{16}(OH)_4$, dessen Bildung aus allen terpinenhaltigen Kohlenwasserstoffen, welche zur Untersuchung kamen, in die Erscheinung trat, *leitet sich nicht vom α-Terpinen her.* Das geht daraus hervor, dass bei der weiteren Oxydation mit Permanganat daraus nicht die bei 189° schmelzende substituirte Adipinsäure entsteht, die so leicht nachzuweisen ist und die sich glatt aus reinem α-Terpinen-Erythrit bilden sollte (s. o.), sondern ganz andere Säuren, deren Natur aber wegen Materialmangel

noch nicht aufgeklärt werden konnte. Auch sonst ist bezüglich des Erythrits noch nichts weiter ermittelt, als dass er mit Säuren ein Phenol (Carvacrol oder Thymol) liefert.

Es war nun die Frage: ist der bei der Oxydation von Roh-Terpinen entstehende vierwerthige Alkohol ein Derivat des *γ-Terpinens* oder des *Terpinolens*. Denn dass bei der Bildung von Roh-Terpinen aus Terpinenol(-4) unter Ausschluss von Säuren neben *α*- und *γ*-Terpinen nur noch die Entstehung von Terpinolen zu erwarten ist, wurde erst schon deutlich gemacht. Ebenso kann man aus Terpinenbihydrochlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung mittelst Basen neben den drei Terpinen-Modificationen eigentlich nur noch die Bildung von Terpinolen für wahrscheinlich halten.

Da nun das Studium der Abbauproducte des bei 236—237° schmelzenden Erythrits noch zu keinem bestimmten Resultat geführt hatte, wurde gleichzeitig der andere mögliche Weg zur Entscheidung der vorliegenden Frage gewählt und *Terpinolen* selbst der Oxydation unter den Bedingungen unterworfen, welche bei Anwendung von Roh-Terpinen zu reichlicher Bildung des Erythrits geführt hatte.

Schwierigkeiten boten sich hier allerdings auch, insofern die Herstellung eines genügend terpinolenhaltigen und dabei von Terpinen freien Kohlenwasserstoffs keine einfache Sache ist.

Die von mir früher empfohlene Methode, aus *α*-Terpineol und Ameisensäure Terpinolen zu gewinnen[15], ist zwar brauchbar, um bequem zu Terpinolentetrabromid zu gelangen, für den vorliegenden Zweck war das so erhältliche Präparat aber nicht frei genug von anderen Kohlenwasserstoffen (Terpinen).

---

15) Diese Annal. 291, 361.

Es wurde daher nach dem Verfahren von Baeyer[16]) aus Dipententribromid γ-Terpineol bereitet, wobei als Nebenproduct Terpinolen abfällt:

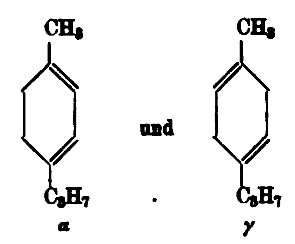
CH_3		CH_3		CH_3
CBr		$C.OH$		C
$H_2C \quad CH_2$	⟶	$H_2C \quad CH_2$	⟶	$H_2C \quad CH$
$H_2C \quad CH_2$		$H_2C \quad CH_2$		$H_2C \quad CH_2$
CBr		C		C
$CH_3.CBr.CH_3$		CH_3CCH_3		$CH_3.C.CH_3$
Tribromid		γ-Terpineol		Terpinolen

Das Präparat wurde unter genau denselben Bedingungen der Oxydation unterworfen, wie die erwähnten Terpinen-Proben. Dabei konnte die Entstehung des Erythrits überhaupt *nicht* beobachtet werden, während dessen Auftreten in reichlicherer Menge als bei Anwendung von „Terpinen“ erwartet werden musste, wenn das *Terpinolen* als Muttersubstanz des Erythrits zu betrachten wäre. Daraus darf man weiter schliessen, dass der Erythrit der Anwesenheit von *γ-Terpinen* im Roh-Terpinen seine Entstehung verdankt. Es ist das aber vorläufig nur ein Indicienbeweis, der durch einen directen Beweis, ähnlich wie er für die Anwesenheit von *α-Terpinen* erst geführt worden ist, noch ergänzt werden muss.

An sich war es schon nicht sehr wahrscheinlich gewesen, dass z. B. in dem Terpinen, welches aus Pinen durch andauerndes Schütteln mit Säuren gewonnen wurde, von dem gegen Säuren empfindlichen Terpinolen so viel enthalten gewesen sein sollte, wie nach der Menge des erhaltenen Erythrits hätte angenommen werden müssen. Auf der anderen Seite ist es sehr wohl denkbar, dass im Terpinen bei der Entstehung sich die beiden isomeren Formen

---

[16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), 444.



d. h. das $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,4}$-Dihydrocymol in ein Gleichgewicht setzen und daher auch immer beide gleichzeitig in dem Präparat enthalten sind, sei es, auf welche Weise es auch gewonnen wurde.

Mag man auf Grund der mitgetheilten Versuche, welche noch fortgesetzt werden, diese Annahme nun theilen oder nicht: das eine ist jetzt wohl genügend sicher erwiesen:

Die Terpinenmodification, aus welcher sich das Terpinennitrosit ableitet, das zur Auffindung und sicheren Diagnose der Anwesenheit von Terpinen seit mehr als zwanzig Jahren gedient hat, ist nichts anderes als *α-Terpinen* = *$\Delta^{1,3}$-Bihydrocymol.*

Zum Schluss möchte ich Herrn Dr. Friedr. Boedecker für den Fleiss und für die Umsicht, mit welcher er mir bei Ausführung dieser Arbeit zur Hand gegangen ist, meinen besten Dank aussprechen.

Aus dem Chemischen Institut I zu Berlin.

Ueber die Bildung eines Naphtolderivates aus Papaverin und über Zweikern-Chinone der Naphtalinreihe;

von *Herman Decker*.

Eingelaufen am 4. Juni 1908.

Decker und Dunant[1]) haben die Vermuthung ausgesprochen, dass die bei der Einwirkung von Alkalien auf Halogenalkylate des Papaverins entstehende stickstofffreie phenolartige Verbindung vom Schmelzp. 180° ein α-Naphtolderivat von folgender Constitution sei:

CH_3O OCH_3
CH_3O OCH_3
OH

6,7,3',4'-Tetramethoxyl-2-phenyl-1-naphtol.

Die nähere Untersuchung hat obige Auffassung bestätigt. Der Reactionsmechanismus dieser merkwürdigen intramolekularen Umlagerung eines Isochinolinderivates in ein Naphtolderivat mit gleichem Kohlenstoffskelett wird verständlich, wenn man annimmt, dass in der alkalischen Reactionsmasse neben dem Methyl-isopapaverin (I)

[1]) Ueber Phenolbetaine aus Papaverin. Diese Ann. 358, 288, [1908].

und dem Papaveriniummethylhydroxyd (II), die, wie früher von Decker und Klauser nachgewiesen worden ist, sich in der Lösung unter einander im Gleichgewicht halten, intermediär auch die Carbinolform (III) (Oxydihydrobase) auftritt.

I. CH_3O, CH_3O, $N . CH_3$, $CH . C_6H_3(OCH_3)_2$ ⇄ II. CH_3O, CH_3O, N, OH, CH_3, $CH_2 . C_6H_3(OCH_3)_2$

IV. CH_3O, CH_3O, $CH : CH . NHCH_3$, CO, $CH_2 . C_6H_3(OCH_3)_2$ ← III. CH_3O, CH_3O, $N . CH_3$, OH, $CH_2 . C_6H_3(OCH_3)_2$

Die Hydrolyse des entstehenden Carbinols (III) durch fortgesetzte energische Einwirkung von Alkalien[2]) führt

---

[2]) Eine Anzahl neuerer Beobachtungen über die bei der Einwirkung von Alkalien auf quarternäre Cyklammoniumsalze entstehenden Carbinolbasen in der Pyridin- und in der Isochinolinreihe, besonders aber in der Phenopyryliumreihe führen mich zur Ansicht, dass diese Carbinole (Cyklaminanole, früher Dihydroxybasen genannt), unter der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien innere Hydrolyse unter Ringöffnung erleiden:

R, N—C, R′, OH ⇄ R—N, H, C=O, R′

Das entstehende Aminoketon oder Aminoaldehyd geht vielleicht schon in neutraler Lösung, sicher aber in saurer Lösung wieder in die geschlossene Form über. Ich nehme hier also *sekundär* dieselbe Aufspaltung der heterocyklischen Ringe an, die Roser *primär* vor längerer Zeit bei den Cyklammoniumhydroxyden angenommen hatte; s. a. H. Decker „Zur Geschichte der Chinoliniumbasen" J. f. pr. Chemie 47, 226 (1893) *„Meiner Ansicht nach können unter Umständen aus den Dihydroxybasen Derivate einer Base mit offener Kette entstehen."*

zu einem Aminoketon mit offener Kette (IV). Letzteres ist gleichfalls nicht beständig, weil die Aminogruppe an einem Kohlenstoff steht, der andererseits durch doppelte Bindung verknüpft ist, daher geht es unter Abspaltung von Methylamin in einen Alkohol (V) bzw. die Ketoform desselben, d. h. in ein Phenylacetaldehydderivat (VI) über.

V. CH_3O, CH_3O, $CH:CH.OH$, $CO.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ ⟶ VI. CH_3O, CH_3O, $CH_2.COH$, $CO.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$

VI. CH_3O, CH_3O, $CH_2.C\,O\,H$, $CO.C\,H_2\,C_6H_3(OCH_3)_2$ ⟶ VII. H, H, CH_3O, CH_3O, H, $C_6H_3(OCH_3)_2$, H, OH

Nun sind die Bedingungen zu einer intramolekularen Naphtolsynthese (VII) gegeben, denn im Molekül befindet sich zugleich ein saures Methylen und eine Aldehydgruppe, die unter Bildung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes unter Wasserabspaltung mit einander reagiren können. Wenn man sich vergegenwärtigt, erstens, dass Phenylacetaldehyd allein Phenylnaphtalin liefert, und zweitens, dass Methylamin bekanntlich für derartige Condensationen ein hervorragender Katalysator ist, so wird man die beobachtete Naphtolsynthese durchaus mit den Vorstellungen, die wir uns über den wahrscheinlichen Gang einer fortgesetzten Einwirkung von Alkalien auf Papaverinjodalkyle nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse ableiten können, in Uebereinstimmung finden.

Es lag auf der Hand, dass eine derartig verhältnissmässig glatt verlaufende Reaction sich nicht auf Papaverinderivate beschränken wird, sondern nur ein zufällig beobachteter Fall einer allgemeineren Synthese von Naphtolderivaten aus Isochinolin darstellt.

In der That lässt sich, wie im experimentellen Theil gezeigt wird, das Jodmethylat des bekannten synthetischen 1-Benzylisochinolins, der Muttersubstanz des Papaverins, unter denselben Bedingungen in das *β-Phenyl-α-naphtol* verwandeln, wie die beistehenden Formeln unter Hinweglassen der Zwischenproducte illustriren.

J, N, CH_3, CH_2 = + JH + CH_3NH_2.
OH

Wie das oben besprochene Naphtol aus Papaverin, so enthält auch dieses um 4 Methoxyle ärmere noch das ganze Kohlenstoffskelett des Benzylisochinolins unverändert, es hat nur eine Verknüpfung zwischen dem Kohlenstoffatom „3" des Isochinolinringes mit dem in der Seitenkette stehenden Methylenkohlenstoff unter Bildung eines neuen aromatischen Sechsringes stattgefunden.

Dieser Uebergang aus der Isochinolinreihe in die Naphtalinreihe[3]) ist also gewissermassen die Umkehrung der von **Bamberger** und **Frew** (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 297) ausgeführten Synthese von Isochinolinderivaten aus Naphtalinderivaten.

Die Oeffnung von heterocyklischen Ringen mit darauffolgender Schliessung zu neuen sechsgliedrigen

---

[3]) Was speciell die hier beobachtete Synthese von Naphtalinderivaten, d. h. die letzte Stufe der aufeinanderfolgenden Reactionen anbetrifft, so sei hervorgehoben, dass ihr Princip, nämlich die Verknüpfung zweier zweigliedriger in Orthostellung stehender Kohlenstoffketten des Benzolringes, bei den bekannten Naphtalinsynthesen anscheinend noch nicht angewandt worden ist.

aromatischen Ringen ist übrigens keineswegs ein vereinzelt dastehender Process. Es muss dies hervorgehoben werden, da auf dem Gebiete der gegenwärtig so intensiv bearbeiteten Alkaloidchemie die Bedingungen für einen derartigen „*Ringwechsel*" oft gegeben sind. Falls man Schlüsse auf die Structur von Alkaloiden aus der Constitution ihrer Umwandlungsproducte ohne Berücksichtigung dieser Möglichkeit ziehen will, so kann leicht eine irrthümliche Formel aufgestellt werden und dadurch die ganze Forschung auf dem Gebiete mitsammt dem synthetischen Versuche in eine falsche Richtung gelenkt werden.

Ein klassisches Beispiel dazu ist die von W. Königs beobachtete Bildung des Apocinchens aus Cinchen, die sich erst nach langer mit bewunderungswürdiger Geduld ausgeführter Arbeit als auf einem derartigen Ringwechsel beruhend erwies. Der Piperidinring des Cinchens öffnet sich und aus den Kohlenstoffatomen desselben und seiner Seitenketten wird ein neuer Benzolring gebildet, der dem Apocinchen zu Grunde liegt. Damit schwand für die Chemie des Chinins die Bedeutung der ganzen auf den Abbau und synthetischen Aufbau des Apocinchens verwendeten Arbeit.

Ganz analoge, auf Ringwechsel beruhende Vorgänge sind die bekannte Verwandlung von Dehydracetsäure in Orcin und der von Collie (Soc. 85, 97, 5) (1904) beobachtete Uebergang des Diacetylacetons in Diacetylorcin[4]).

Es darf nicht Wunder nehmen, dass derartige auf den ersten Blick complicirt erscheinenden Umlagerungen verhältnissmässig glatt verlaufen. Denn die verschiedenen

---

[4]) Claus und Meixner, J. f. pr. Ch. 37 [1888], haben aus dem Narceïn die sog. *Narceïnsäure* gewonnen, und diese schliesslich in *Naphtalin* verwandelt. Obwohl die Constitution der Narceïnsäure noch der Aufklärung bedarf, so ist doch aus dem Endresultat zu ersehen, dass hier ein ähnlicher Fall vorliegt.

auf einander folgenden Reactionen, die zu ihrem Zustandekommen nothwendig sind, gehen *intramolekular* vor sich. Wir dürfen solche innerhalb des Moleküls sich abspielende Processe nicht nach den Erfahrungen beurtheilen und bemessen, die aus dem Studium zwischen zwei oder mehreren Molekülen sich abspielender Reactionen abgeleitet worden sind.

Die intramolekularen Vorgänge beanspruchen ein ganz intensives Interesse, denn sie sind ja die *einfachsten* chemischen Processe, deren äusserer Verlauf frei von einer Anzahl Factoren, wie wechselnde Concentration, Nebenreactionen etc. bleibt, während die chemische Affinität der *einzelnen* Atome einerseits und die sterischen Verhältnisse andererseits in volle Erscheinung treten. Die intramolekularen Vorgänge sind auch von der Grösse der Moleküle unabhängig; je grösser ein Molekül ist und je mehr verschiedene reactionsfähige Gruppen es enthält, desto zahlreicher und mannigfaltiger sind die Möglichkeiten für die intramolekularen Vorgänge.

Ein derartiges mit einer Anzahl reactionsfähiger Gruppen ausgestattetes Molekül gleicht einem idealen Laboratorium, in dem statt der Moleküle die Atome mit einander in Reaction gebracht werden, und die Nebenproducte und Aenderungen der Concentration den Verlauf der Reaction nicht beeinflussen können. Es ist auch verständlich, wie extramolekular practisch nicht mit einander zur Reaction zu bringende Gruppen, nachdem sie sich in einem Molekül befinden, durch unmittelbare räumliche Nebeneinanderstellung zur Reaction gleichsam gezwungen werden können.

Jedenfalls erscheint es mir unzweifelhaft, dass eine grosse Anzahl der complicirten und geradezu wunderbaren Synthesen, die der pflanzliche und tierische Organismus bei gewöhnlicher Temperatur ausführt, und deren Mechanismus uns vorläufig dunkel und unbegreif-

lich erscheint, auf intramolekularen Vorgängen beruhen. Von diesem Standpunkte betrachtet, rücken sie unserem Verständniss näher.

Experimentelles.

CH_3O OCH_3
CH_3O OCH_3
OH

6,7,4',5'-Tetramethoxyl-2-phenyl-1-naphtol.

Decker und Dunant nahmen a. a. O. Anstand, diesem Körper die hier angenommene Constitution endgültig zuzusprechen, denn, während aus Alkohol krystallisirte Präparate stimmende Zahlen gaben, hatte ein aus Benzol gewonnenes Präparat von durchaus scharfem und in der Mischprobe standhaltendem Schmelzpunkte bei der Analyse Zahlen geliefert, die von der Formel $C_{20}H_{20}O_5$ über die wahrscheinliche Fehlergrenze hinaus abwichen. Es hat sich nun herausgestellt, dass dieses Präparat, obwohl es mehrere Stunden bei 100° getrocknet worden war, doch noch erhebliche Mengen Benzol enthielt. Ein ebenfalls aus Benzol krystallisirtes Präparat wurde jetzt bei 140° bis zum constanten Gewichte gebracht und gab nun vollkommen befriedigende Zahlen. Es schmolz bei 180°.

0,1825 g gaben 0,7269 CO_2 und 0,0948 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5$	Gefunden
C	70,55	70,68
H	5,95[5])	5,81.

---

[5]) a. a. O. Diese Ann. 358, p. 324 ist die theoretische Zahl in Folge eines Druckfehlers 6,50 statt 5,95 angegeben.

In Folge der geringen Löslichkeit des Naphtols in Benzol gelingt es nicht, das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in diesem Lösungsmittel festzustellen.

Der gleich unten zu beschreibende *Methylaether* weist dagegen Löslichkeitsverhältnisse auf, die es gestatten, das Molekulargewicht in benzolischer Lösung zu bestimmen, wodurch die hier angenommene Formel bestätigt wird.

Den früheren Angaben über das Naphtolderivat ist noch hinzuzufügen, dass es sich in Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe löst, die beim Erwärmen in Violett umschlägt.

Mit Alkalien bildet das Naphtol krystallinische Salze; in concentrirten wässerigen Alkalilösungen und in Alkohol sind dieselben schwer löslich.

α-Diazonaphtalinlösungen kuppeln mit dem Naphtol zu einem braunrothen, unlöslichen Azofarbstoff, der in krystallinischen, voluminösen Flocken ausfällt.

Bezüglich der eigenthümlichen Bildung[6]) des Naphtolderivates sei noch bemerkt, dass, wenn man die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf die quartären Papaveriniumsalze vornimmt, die Entwicklung von Alkylamin sofort ziemlich energisch beginnt. Nach ein paar Stunden ist die Reaction zum allergrössten Theile vollendet. Allein es gelingt nicht, die letzten Spuren der Isopapaverinbase vollständig zu zersetzen; auch nach 48 stündiger Erwärmung im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade sind noch wahrnehmbare Mengen derselben vorhanden. Die besten Ausbeuten an Naphtol, die ich erzielte, sind $40\,^0/_0$ der Theorie.

---

[6]) Aus den früheren Angaben ist zu ersehen, dass sich dieser Körper unter den verschiedensten Bedingungen bei der Einwirkung von Alkali (selbst in $^1/_2\,^0/_0$iger Lösung) auf die quartären Salze bildet.



1,6,7,3',4'-Pentamethoxyl-2-Phenylnaphtalin.

Eine warme Lösung des Tetramethoxylnaphtols in der gerade ausreichenden Menge Alkali wird mit Methylsulfat versetzt und lebhaft geschüttelt, bis sie sauer reagirt, alkalisch gemacht, von neuem mit Methylsulfat versetzt und wieder geschüttelt; dieses wiederholt man so lange, bis die alkalische Flüssigkeit kein gelöstes Naphtol mehr enthält und mit Ferricyankali keinen blauen Niederschlag mehr gibt. Der sich krystallinisch ausscheidende Aether wird abfiltrirt und aus Alkohol umgelöst. Er bildet schöne, weisse, grosse Blättchen vom Schmelzp. 162—163°, die sich unzersetzt sublimiren lassen.

0,1608 g gaben 0,4200 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5$	Gefunden
C	71,19	71,40
H	6,26	6,53.

100 Theile Benzol lösen bei 15° 4,5 Theile Pentamethyläther. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab das erwartete Resultat.

In 27 g Benzol gaben 0,2465 g eine Depression von 0,120°.
„ 27 g „ „ 0,1682 g „ „ „ 0,092°.
„ 27 g „ „ 0,0970 g „ „ „ 0,048°.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{21}H_{22}O_5$	I	II	III	Mittel
M	354	387	345	380	374

Octomethoxyl-diphenyl-binaphton.

Die Auffassung des blauen Farbstoffs, der als Oxydationsproduct des Tetramethoxylphenylnaphtols stets bei der Einwirkung von Alkalien auf quarternäre Salze des Papaverins bei Gegenwart von Luft auftritt, als Cedriret im Sinne beistehender Formel ist a. a. O. kurz angedeutet worden und wird durch die Analyse und die quantitative Bestimmung des zu seiner Bildung verbrauchten Sauerstoffs bestätigt.

Der Farbstoff entsteht sehr leicht durch Luftoxydation des rohen, seiner Bildungsweise nach gewöhnlich mit Veratrylaldehyd verunreinigten Naphtols. Das reine Naphtol-Präparat oxydirt sich nicht an der Luft, offenbar spielt der Aldehyd resp. dessen Superoxyd die Rolle des Sauerstoffüberträgers.

Die alkalische Lösung des Naphtols kann durch alle möglichen Oxydationsmittel in das Zweikernchinon übergeführt werden, auch in saurer Lösung tritt [z. B. mit Ferrichlorid] Farbstoffbildung ein. Zur Darstellung ist jedoch Ferricyankalium in verhältnissmässig verdünnten Lösungen bei weitem am bequemsten.

Der flockige alkaliunlösliche Niederschlag des Farbstoffs fällt bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ und momentan beim Zusatz dieses Oxydationsmittels zur alkalischen Lösung des Naphtols als dunkelblauer krystalli-

nischer Niederschlag aus und ballt sich beim Schütteln leicht zusammen.

Das rohe Zweikernchinon stellt nach dem Abfiltriren und Trocknen eine kupferglänzende, schwarzblaue, dem ostindischen Indigo sehr ähnliche Masse vor. In Wasser und Alkohol ist es ebenso wenig löslich, wie in Alkalien und Säuren. Leicht löslich ist es dagegen in Benzol und Chloroform. Aus der reinblauen benzolischen Lösung[7]) kann es mittels Petroläther vollständig ausgefällt werden, ein Verhalten, das wir für Reinigung des Analysenpräparates benutzt haben. Der schwer zu fassende Schmelzpunkt liegt zwischen 225 und 235°.

0,1438 g gaben 0,3745 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
0,1835 g „ 0,4958 g Jodsilber.

	Berechnet für $C_{32}H_{12}O_2(OCH_3)_8$	Gefunden
C	70,97	71,03
H	5,35	5,73
OCH_3	36,7	35,60.

Die letzte Zahl zeigt deutlich, dass bei der Oxydation kein Methoxyl abgespalten worden ist. Würde die Substanz statt acht Methoxyle z. B. nur sechs enthalten, so würde die Theorie 8% weniger Methoxyl verlangen.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe. Concentrirte oder alkoholische Kalilauge zersetzt ihn beim Erwärmen unter Entfärbung.

Durch alkoholische Reductionsmittel wird das blaue Zweikernchinon leicht zu einem farblosen alkalilöslichen Phenol reducirt. Dieses oxydirt sich an der Luft leicht (leichter als das ursprüngliche Naphtolderivat) zum Farbstoff. Es bildet sich bei der Reduction des Farbstoffs also eine Küpe. Die Leukoverbindung kann durch Ausfällen mit Säuren leicht isolirt, und im krystallinischen

[7]) Im Gegensatz zu der reinen blauen Farbe dieser Lösung zeigt die Nuance in Chloroform und auf der Faser einen sehr bemerkbaren Stich ins Rothe.

Zustande erhalten werden. Sie unterscheidet sich vom ursprünglichen Naphtolderivat durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt und die Fähigkeit, mit 18% Benzol, das sich nur durch stundenlanges Erwärmen auf 130° vollständig austreiben lässt, zu krystallisiren. Es ist anzunehmen, dass dieser Körper zum Octomethoxyl-diphenyldinaphtol, dem Hydrochinon des Zweikernchinons, in nächster Beziehung steht.

Quantitative Bestimmung des bei der Bildung des Zweikernchinons verbrauchten Sauerstoffs.

Vor längerer Zeit hatte ich, um die Oxydation der Cyklaminole in Cyklaminone zu verfolgen, eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, allgemeine Oxydationen mit Ferricyankali titrimetrisch quantitativ zu gestalten und die Menge des verbrauchten Sauerstoffs zu bestimmen. Dieses früher mit Erfolg befolgte Verfahren verdient seiner einfachen Handhabung und ziemlich ausgedehnten Anwendbarkeit wegen eine weitere Verbreitung, und hat auch in diesem Falle zum Ziele geführt.

Es beruht auf der Eigenschaft, den Nitroisochinolimethyliumsalzen mit den geringsten Mengen Alkali eine tiefrothe Lösung zu geben, die durch Ferricyankalium innerhalb weniger Sekunden entfärbt wird, wobei auf ein Molekül Ferricyankali ein Molekül quartäres Isochinolinsalz verbraucht wird. Man bereitet sich $^1/_{20}$ Normallösungen beider Reagenzien, die auf das leicht rein zu beschaffende feste Ferricyankalium eingestellt werden. Die Titration wird nun so ausgeführt, dass die zu oxydirende Substanz, in diesem Falle das in Frage stehende Naphtol, in etwa 5—10%iger Natronlauge gelöst, mit einem Ueberschuss des $^n/_{20}$ Ferricyankali oxydirt und mit der Nitroisochinolinjodmetylatlösung zurücktitrirt wird. Die Differenz ergiebt die verbrauchte Menge Oxydationsmittel. Der Umschlag ist sehr scharf. Ein Ueberschuss an Jodmethylatlösung, der sich durch dunkelrothe

Färbung kundgiebt, wird mit Ferricyankali bis zu hellroth oder farblos titrirt.

In dem hier bekannten Falle würde der tiefblaue, bei Zusatz von Ferricyankali ausfallende Niederschlag des Zweikernchinons die Beobachtung des Farbenumschlags unmöglich machen. Man filtrirt daher nach erfolgter Oxydation das Zweikernchinon, welches sich durch energisches Schütteln zusammenballt, ab, wäscht aus und titrirt im Filtrat die Menge von unverändert gebliebenem Ferricyankali.

0,0762 g Tetramethoxylphenylnaphtol verbrauchen bei dieser Behandlung 4,40 ccm einer $^1/_{20}$ n-Lösung von Ferricyankali, während sich für die Gleichung

$$2[C_{20}H_{20}O_5] + O_2 = C_{40}H_{36}O_{10} + 2H_2O$$

4,48 ccm berechnen würden.

Die Uebereinstimmung ist also eine vollkommen befriedigende. Es ist dies ein typischer Fall von „Cedriretbildung“, jener Oxydation eines Phenols zu einem Zweikernchinon, die in der Oxydation des in Holztheer vorhandenen symmetrischen Dimethyläthers, des Pyrogallols, dem Cedriret oder Coerulignon im engeren Sinne seit langer Zeit bekannt ist. Die Bedingungen zu einem glatten Verlauf der Cedriretoxydation des Phenols sind: Ersatz der zum Hydroxyl orthoständigen Wasserstoffatome durch neutrale Gruppen und freie Parastellung. Diese Bedingungen treffen beim Phenylnaphtol zu, und darauf ist der quantitative Verlauf des Processes zurückzuführen.

Verwandlung des 1-Bensyl-isochinolinjodmethylats in 2-Phenyl-1-naphtol.

Synthetisch bereitetes 1-Phenylisochinolinjodmethylat wird im Wasserstoffstrome mit einer 10—20%igen Auflösung von Kalihydrat in Alkohol von 96% 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon in den ersten Mi-

nuten kann die Entwicklung von Methylamin durch den Geruch, die alkalische Reaction und die Rauchbildung mit Salzsäure beobachtet werden.

Aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit wird der Alkohol nach Zusatz der gleichen Menge Wasser abdestillirt. Der Destillationsrückstand färbt sich an der Luft violettroth und giebt mit Ferricyankali einen flockigen, violetten Niederschlag des entsprechenden Cedrirets. Nach dem Ansäuern kann das Phenol mittelst Benzol ausgeschüttelt werden. Nach Verdunsten des Benzols bleibt es als harzartige Masse zurück, die sich in Alkalien leicht löst und mit Diazolösungen die Phenolreaction giebt[*]). Es kann leicht methylirt und acetylirt werden und giebt in letzterem Falle ein krystallinisches Product.

Ich habe mich nicht weiter bemüht, das Phenol in fester Form zu gewinnen, da die durchaus parallel verlaufende, oben beschriebene Reaction der Papaverinderivate über die mich interessirenden Punkte, die Verwandlung des Phenols in das Zweikernchinon, die seine Constitution klarstellt, genügenden Aufschluss gab.

Oxydation des Phenylnaphtols zu Diphenyl-dinaphton.

OH C_6H_5 / C_6H_5 OH → O C_6H_5 / C_6H_5 O

Auch in diesem Falle sind die Bedingungen zur glatten Cedriretbildung — die Besetzung der Ortho-

*) Der Geschmack des Phenyl-naphtols erinnert lebhaft an Naphtol.

Stellungen zum Hydroxyl durch neutrale Gruppen — erfüllt. Demgemäss verläuft die Oxydation der alkalischen Phenylnaphtollösung mit Ferricyankali quantitativ und fast momentan in der Kälte. Der ausfallende, flockige, violettrothe Niederschlag des Zweikernchinons wird filtrirt, in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Das Diphenylbinaphton ist im Gegensatz zu seinem Tetramethylderivat in Alkohol merklich löslich und zwar mit schöner bläulichrother Farbe. In Benzol und Chloroform ist es sehr leicht löslich und nur aus ganz concentrirten Lösungen, die violettroth gefärbt sind, kann es durch Petroläther ausgefällt werden.

Ein so dargestelltes krystallinisches Präparat gab folgende Zahlen:

0,1458 g gaben 0,4691 g CO_2 und 0,0644 H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_2$	Gefunden
C	88,04	87,75
H	4,62	4,91.

Der Schmelzpunkt ist schwer zu beobachten, da die Substanz dunkel gefärbt ist. Er liegt bei etwa 220°.

Ueber Zweikernchinone als Chromogene;

von *Herman Decker*.

Vor einigen Jahren[1]) habe ich versucht, ein Binaphton (Zweikernchinon des Naphtalins) von der Formel I durch Oxydation von β,β-Binaphtol darzustellen. Ich war der Meinung, ein derartiger Körper müsse den Indigofarbstoffen ähnliche Eigenschaften besitzen, da er sich durch Ersatz von —C:C— durch —N— im Ringe ableiten lässt.

I II III

Die Untersuchung ergab damals in Alkali unlösliche, braunroth gefärbte Körper. Das Binaphton als solches ist nicht isolirt worden, doch scheint seine Bildung der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3268 [1905].

Entstehung des bei der weiteren Verarbeitung des Rohproductes erhaltenen Binaphtylenbioxyds vorangegangen zu sein, wie a.a.O näher ausgeführt worden ist.

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich zwei starkfarbige Derivate eines isomeren Binaphtons von der Formel II beschrieben[2]).

Vor einigen Monaten erwähnte Friedländer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 772 (1908) ein farbiges Dinaphton, das der dritten isomeren Formel III entspricht.

Friedländer fasst nun diesen letzten Farbstoff mit dem Indigo und dessen verschiedenen symmetrischen und gemischten, vom Cumaron und Thionaphten sich ableitenden Isologen, die theilweise von ihm dargestellt, theilweise aus der rasch anwachsenden Patentliteratur der letzten Jahre über diesen Gegenstand bekannt geworden sind, unter der Bezeichnung „indigoide Farbstoffe" zusammen. Darunter wären nach der Definition des Autors solche Farbstoffe zu verstehen, welche die Gruppirung

$$\begin{matrix} CO & & & & CO \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & C{=}C & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ X & & & & Y \end{matrix}$$

enthalten, wo X und Y Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sein können.

Danach würde von den drei isomeren Zweikernnaphtochinonen I, II und III *nur das erste und dritte* zu dieser Farbstoffklasse zu zählen sein.

Es liegt aber auf der Hand, dass obige drei isomeren Binaphtone sich einander viel näher stehen als irgend eins von ihnen dem Indigo. Daraus ist zu folgern, dass die von Friedländer vorgeschlagene Eintheilung und Nomenclatur den Verhältnissen nicht genügend Rechnung trägt, die Definition nicht weit genug

---

[2]) Es lassen sich noch mehrere isomere Binaphtone construiren, doch sind vorläufig keine Derivate derselben bekannt.

gefasst ist, um alle wirklich zusammengehörenden Farbstoffe in eine Klasse zu bringen.

Von den drei möglichen Zweikernchinonen, die sich vom Benzol ableiten, würde, wenn man Friedländers Vorschlag befolgen wollte

IV V VI

nur das dritte (VI) unter die Definition „indigoider Farbstoffe" fallen. Das bekannte von der Formel IV, von dem sich das Cedriret, ein stark farbiger Körper ableitet, würde kein „Indigoid" sein.

Dem gegenüber glaube ich, dass *alle* von Zweikernchinonen im weitesten Sinne des Wortes sich ableitenden Verbindungen unter der Bezeichnung „*Zweikernchinonfarbstoffe*" oder vielleicht besser, weil allgemeiner „*Zweikernchinoide Farbstoffe*" zusammenzufassen sind. Es kommen hier alle Indigoide im Sinne Friedländers herein, denn die für sie als characteristisch bezeichnete Atomgruppirung ist ja die der Ortho-Zweikernchinone. Allerdings muss man die Bezeichnung Chinon resp. Chinoid im erweiterten Sinne nehmen und zum Beispiel das Indigo als ein Orthochinon der Indolreihe auffassen, den Begriff Chinon also nicht allein auf hexacyklische Systeme beschränken, sondern z. B. auch auf

Verbindungen, die durch Ersatz einer —C=C— durch die Gruppen —S—, —O—, —NH—, —C—, entstanden

H H

gedacht werden können.

In die Gruppe der Zweikernchinoide würden sich auch einige Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, z. B. die von Bianthron

O

O

sich ableitenden einreihen lassen. Farbtechnisch würde diese Gruppe überhaupt hauptsächlich die Küpenfarbstoffe zu umfassen haben. Ich bemerke noch, dass in die Bezeichnung „Zweikernchi*noide*" auch solche Körper einbegriffen erscheinen, die aus den Zweikernchinonen durch Ersatz des Sauerstoff durch andere zweiwerthige Gruppen entstanden gedacht werden können. Es würde also auch das farbige chinoide Diimid des Benzidins hierher zu rechnen sein, ebenso die Kohlenwasserstoffe, die durch Ersatz des Sauerstoffes in den Zweikernchinonen durch Kohlenwasserstoffgruppen entstehen.

In der allgemeinen Klassification der organischen Farbstoffe werden die Zweikernchinoide zwischen den Chinonfarbstoffen und den Triphenylmethanfarbstoffen ihren selbstverständlichen und natürlichen Platz finden.

Die Küpenreaction der Zweikernchinoide ist ganz allgemein ein umfassendes Beispiel für die Theorie der

springenden Bindungen, wie ich sie an anderer Stelle entwickelt habe[3]).

Die Oxydations- und Reductionsordnungen in der Indigoküpe lassen die doppelten Bindungen wie folgt springen:

O : C . C : C . C : O = Indigblau
O . C : C . C : C . O = Indigweiss.

Beim Cedriret und seinen Derivaten wird der gleiche Ausgang folgendermassen ausgedrückt:

O : C . C : C . C : C . C : C . C : O = Farbstoff
O . C : C . C : C . C : C . C : C . O = Leukoverbindung.

Die Farbstoffe und die Leukokörper bilden also zwei *reciproke* Systeme von conjugirten Doppelbindungen.

---

[3]) Diese Annalen **356**, 282 [1908].

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

Spaltung des α-Methylisoserins in die optisch-activen Componenten;

von *Francis W. Kay.*

(Eingelaufen am 9. Juni 1908.)

Die zuerst von Melikoff[1]) beschriebene Amidooxyisobuttersäure (α-Methylisoserin) ist in neuerer Zeit durch die Bemühungen des Herrn Ernest Fourneau ein leicht zugängliches Product geworden. Herr Fourneau hatte die Freundlichkeit, eine grössere Menge der Aminosäure und ihres Esters Herrn Professor Emil Fischer zur Verfügung zu stellen, und auf dessen Veranlassung habe ich ihre Zerlegung in die optischen Componenten ausgeführt.

Die Benzoylverbindung des Methylisoserins lässt sich durch Krystallisation des Brucin- und Chininsalzes leicht zerlegen, und durch nachträgliche Hydrolyse der activen Benzoylkörper habe ich die beiden activen Aminosäuren anscheinend im optisch reinen Zustand gewonnen.

1) Diese Annalen 234, 217 [1886].

dl-Benzoyl-α-methylisoserin.

$C_6H_5 . CO . NH . CH_2(CH_3)C(OH) . COOH.$

Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist ein erheblicher Ueberschuss von Benzoylchlorid und Alkali nöthig. Dementsprechend werden 60 g Aminosäure in 500 ccm n-Natronlauge gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und abwechselnd unter starkem Schütteln 250 g Benzoylchlorid und 900 ccm 5 fach n-Natronlauge im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden zugegeben. Beim Ansäuern mit 5 fach-n-Salzsäure (750 ccm) entsteht ein dicker Niederschlag von Benzoylverbindung und Benzoesäure, der nach einstündigem Stehen in Eiswasser scharf abgesaugt und gepresst wird. Die Mutterlaugen liefern beim Verdampfen unter stark vermindertem Druck noch eine reichliche Krystallisation der Benzoylverbindung. Um diese von der Benzoesäure zu trennen, wird die Gesammtmasse nach scharfem Abpressen bei 100° getrocknet, dann zerrieben, im Soxhletapparat mit kochendem Ligroin sorgfältig ausgelaugt und schliesslich der letzte Rest der Benzoesäure durch sorgfältiges Ausziehen mit wenig Aether entfernt.

Die Gesammtausbeute an roher Benzoylverbindung betrug 110 g und nach einmaligem Umkrystallisiren aus der 3 fachen Menge kochendem Wasser an reinem Product 90 g oder 80% der Theorie. Für die Analyse war im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1564 g gaben 0,3370 CO_2 und 0,0805 H_2O.

0,1938 g „ 10,4 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 15° und 779 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$ (223,1)	Gefunden
C	59,20	58,80
H	5,83	5,76
N	6,28	6,41

Die Verbindung schmilzt bei 151° (corr. 153°). Sie ist leicht löslich in Alkohol, heissem Essigäther, Eis-

essig, dann successive schwerer löslich in Aceton, Chloroform, Aether und Petroläther. Sie krystallisirt aus den heissen Lösungen in Büscheln oder warzenförmig verwachsenen 4- oder 6-seitigen Tafeln.

Spaltung des dl-Benzoyl-α-methylisoserins.

78 g Benzoylverbindung und 141 g trocknes Brucin werden in 1200 ccm heissem abs. Alkohol gelöst. Die erkaltete Flüssigkeit scheidet beim längeren Stehen das Brucinsalz der d-Verbindung in rosettenförmig angeordneten Nadeln aus. Viel rascher erfolgt die Krystallisation, wenn man einige Krystalle von einer früheren Darstellung einimpft. Um die Abscheidung zu vervollständigen, lässt man unter öfterem Umrühren 1—2 Tage im Eisschrank stehen und filtrirt dann die Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt ungefähr 104 g gegen 109 g der Theorie. Zur Reinigung wird 2 mal aus etwa der 5 fachen Gewichtsmenge heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei die Ausbeute auf 92 g oder 85% der Theorie zurückgeht.

85 g des reinen Brucinsalzes werden in 500 ccm lauwarmem Wasser gelöst und durch Zusatz von 140 ccm n-Natronlauge zerlegt. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser wird das gefällte Brucin scharf abgesaugt, dann nochmals mit 300 ccm eiskaltem Wasser angeschlemmt und wieder filtrirt. Um den letzten Rest Brucin aus dem Filtrat zu entfernen, wird es mit Chloroform und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die filtrirte alkalische Lösung wird dann mit 150 ccm n-Salzsäure angesäuert und unter 10—15 mm Druck zur Trockne verdampft.

Beim Auskochen des Rückstandes mit etwa 50 ccm Essigäther geht das d-Benzoyl-α-Methylisoserin in Lösung und bleibt beim Verdampfen als krystallinische Masse zurück. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Rohproduct ist für die Darstellung der freien Aminosäure

rein genug. Für die Analyse und die optische Bestimmung war das Präparat aus einer kleinen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1743 g gaben 0,3770 CO_2 und 0,0880 H_2O.

0,1823 g „ 9,8 ccm Stickgas über 33procentiger Kalilauge bei 18° und 774 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$ (223,1)	Gefunden
C	59,20	59,03
H	5,83	5,65
N	6,28	6,34

Für die optische Bestimmung diente eine ungefähr 10procentige Lösung in abs. Alkohol.

0,6568 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 6,6872 g, spec. Gew. 0,8117, Drehung im 2-dcm Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,51° (± 0,02) nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 9,51° (\pm 0,20).$$

Das Drehungsvermögen war nach 24 Stunden unverändert, bei stärkerer Verdünnung wird es aber erheblich kleiner, wie folgende beiden Bestimmungen zeigen:

a) Dasselbe Präparat.

0,1890 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 3,7706 g, spec. Gew. 0,8080, Drehung im 1-dcm Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,34° (± 0,01) nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 8,40° (\pm 0,20).$$

b) Aus noch zweimal umkrystallisirtem Brucinsalz.

0,1913 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 3,8217 g, spec. Gew. 0,8083, Drehung im 1-dcm Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,34° (± 0,01) nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 8,40° (\pm 0,20).$$

Das d-Benzoyl-α-methylisoserin ist im allgemeinen viel leichter löslich als der Racemkörper und schmilzt

auch erheblich niedriger, bei 123—124° (corr. 124°). Aus heissem Wasser krystallisirt es in sehr feinen, lancettförmigen Nadeln, welche häufig zu Büscheln verwachsen sind.

l-Benzoyl-α-methylisoserin.

Es findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen vom Brucinsalz der d-Verbindung. Nachdem der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft ist, wird der amorphe Rückstand in 600 ccm Wasser gelöst und durch 190 ccm n-Natronlauge das Brucin gefällt. Die Isolirung der Benzoylverbindung geschieht genau so, wie es zuvor für die d-Verbindung beschrieben ist. Da sie aber noch Racemkörper enthält, so wird sie in das Chininsalz verwandelt. Zu dem Zwecke löst man 20 g der rohen Benzoylverbindung mit 35 g Chinin in 800 ccm heissem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das Chininsalz ölig ab, erstarrt aber bald zu einer asbestähnlichen Krystallmasse. Es wird nach 12stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und viermal aus heissem Wasser umkristallisirt, wobei successive 800, 600, 450 und 400 ccm Wasser anzuwenden sind und längeres Kochen zur Lösung nöthig ist. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 20 g oder 30% der Theorie. Zur Umwandlung in freie Benzoylverbindung werden 18 g Chininsalz in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 32 ccm n-Natronlauge versetzt, der Alkohol unter vermindertem Druck verjagt und der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen. Das zuerst amorph gefällte, aber später krystallisirte Chinin wird abfiltrirt, die Mutterlauge durch Schütteln mit Chloroform und Aether vom Rest des Chinins befreit, dann mit 35 ccm n-Salzsäure versetzt und unter 10—15 mm Druck zur Trockene verdampft. Die Isolirung und Reinigung des l-Benzoyl-α-Methylisoserins geschah ebenso wie beim Antipoden. Für die Analyse und optische Bestimmungen war im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1807 g gaben 0,3918 CO_2 und 0,0970 H_2O.

0,2355 g gaben 13,0 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 17° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$ (223,1)	Gefunden
C	59,20	59,13
H	5,83	6,00
N	6,28	6,31

Für die optische Bestimmung diente eine ungefähr 10 procentige Lösung in absolutem Alkohol.

0,6452 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 6,5468 g, spec. Gewicht 0,8244, Drehung im 2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,50° (± 0,01) nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = -9,23^\circ (\pm 0,10)$$

Das Drehungsvermögen nimmt ebenfalls mit der Verdünnung ab.

0,2273 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 4,4123 g, spec. Gewicht 0,8099, Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,85° (± 0,01) nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = -8,39^\circ (\pm 0,20)$$

Auch in den sonstigen Eigenschaften zeigte es Uebereinstimmung mit dem optischen Antipoden.

Aktive α-Methylisoserine.

$NH_2 . CH_2 . (CH_3) C (OH) COOH$.

Die Hydrolyse der Benzoylverbindungen geschieht am besten durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure, weil dann die Isolirung der Aminosäure leichter ist. 20 g Benzoylverbindung werden mit 300 g 30 procentiger Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler vier Stunden gekocht, dann die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die Benzoesäure ausgeäthert und nun unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Dabei bleibt das Bromhydrat als krystallinische, federartige Masse zurück. Es wird in kaltem Alkohol gelöst und durch Zusatz von wenig überschüssigem concentrirtem Ammoniak die Aminosäure ausgefällt. Sie

bildet miskroscopisch kleine, rhombenähnliche Täfelchen, welche nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75% der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit dem fünffachen Volumen Alkohol gefällt.

d-α-Methylisoserin.

Für die Analyse war im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Beim raschen Erhitzen schmilzt die Substanz unter Zersetzung gegen 230°, also fast 50° niedriger, als der Racemkörper. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Methylalkohol, schwerer in heissem Aethylalkohol. Von kaltem Wasser genügt weniger als die doppelte Menge zur Lösung, während der Racemkörper nach Melikoff 182 Theile bei 15° verlangt.

0,1443 g gaben 0,2116 CO_2 und 0,0992 H_2O.

0,1957 g gaben 20,3 ccm Stickgas über 33procentiger Kalilauge bei 16° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9O_3N$ (119,1)	Gefunden
C	40,30	40,00
H	7,62	7,69
N	11,76	11,88

Für die optische Bestimmung diente eine ungefähr 10 procentige wässrige Lösung.

0,7757 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 7,7490 g, spec. Gewicht 1,0854, Drehung im 2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,90° (± 0,01) nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +4,34^\circ (\pm 0,10)$$

l-α-Methylisoserin.

Die Darstellung aus der Benzoylverbindung und die Eigenschaften waren im Wesentlichen gleich mit denjenigen des Antipoden.

0,1700 g Subst. gaben 0,2520 CO_2 und 0,1163 H_2O.

0,2040 g Subst. gaben 20,6 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 18° und 767 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9O_3N$ (119,1)	Gefunden
C	40,30	40,42
H	7,63	7,65
N	11,76	11,79

Für die optische Bestimmung diente eine ungefähr 10 procentige wässrige Lösung.

0,7660 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 7,6374 g, spec. Gewicht 1,0347, Drehung im 2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,86° (± 0,01) nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = -4,15° (\pm 0,10).$$

Spaltung der α-Amino-n-capronsäure in die optisch-activen Componenten;

von *Demetrius Marko* (Kasan).

Die Spaltung ist früher von Emil Fischer und R. Hagenbach mit Hilfe der Benzoylverbindung ausgeführt worden[1]. Sie wird aber viel bequemer bei Anwendung der Formylverbindung, denn diese lässt sich mit Brucin leicht zerlegen und die Rückverwandlung der activen Formylkörper in die Aminosäuren erfolgt auch viel leichter, als bei der Benzoylverbindung. Es liegen also hier die Verhältnisse genau ebenso, wie beim Leucin, Phenylalanin und Valin.

Formyl-dl-α-amino-n-capronsäure.

Ihre Darstellung geschah genau nach der Vorschrift, die früher für die Bereitung des isomeren Formylleucins gegeben wurde[2]. Die Ausbeute betrug nach dem Waschen des Rohproductes mit verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser 79% der Theorie. Zur Reinigung wird in der doppelten Menge heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in schönen farblosen

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3764 (1901).

[2] E. Fischer und O. Warburg: Berichte d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3997 (1905).

Nadeln aus, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,1575 g gaben 0,3041 CO_2 und 0,1150 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{13}O_3N$ (159,1)	Gefunden
C	52,79	52,66
H	8,24	8,18

Die Substanz schmilzt bei 113—115° (corr.). Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und dann successiv schwerer in Essigäther, Aether, Benzol und Petroläther.

Spaltung in die activen Componenten.

36,7 g der inactiven Formylverbindung werden in 2880 ccm Alkohol gelöst, dazu 91 g trocknes Brucin (1 Mol.) zugegeben und bis zur völligen Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten beginnt bald die Abscheidung des Brucinsalzes der l-Verbindung und ist nach 12stündigem Stehen im Eisschrank, wenn öfters umgerührt wird, beendet. Die Krystalle werden scharf abgesaugt und mit 350 ccm kaltem Alkohol gewaschen. Die Menge des Salzes beträgt 64 g, also gerade die theoretische Menge. Man muss allerdings annehmen, dass eine kleine Menge des optischen Antipoden beigemengt ist. Zur völligen Reinigung wird das Salz aus 1200 ccm heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt, dann in 330 ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen auf 0° mit 129 ccm n-Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Brucin nach abermaligem Abkühlen in Eis scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Nachdem der Rest des Brucins aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Chloroform und Aether völlig entfernt ist, fügt man zur Flüssigkeit 17 ccm 5fach n-Salzsäure, verdampft unter etwa 15 mm Druck auf ca. 100 ccm und giebt weitere 10 ccm 5fach n-Salzsäure zu. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich die Formyl-l-aminocapronsäure zum grössten Theil aus. Sie wird abgesaugt, mit wenig Wasser ge-

waschen und zweimal aus wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Sie bildet feine Nadeln von seidenartigem Glanz.

Für die Analyse war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0,1514 g gaben 0,2920 CO_2, und 0,1115 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{13}O_3N$ (159,1)	Gefunden
C	52,79	52,60
H	8,24	8,24 .

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

1,338 g Subst., dazu 13,5 ccm absoluter Alkohol; Gesammtgewicht der Lösung 11,8635 g; $d_4^{20} = 0,8193$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: —1,62°; mithin $[\alpha]_D^{20} = -17,53°$.

Nach abermaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Drehungsvermögen das gleiche: 1,338 g Subst.; Gesammtgewicht der Lösung 11,7435 g: $d_4^{20} = 0,8195$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: — 1,64°, mithin $[\alpha]_D^{20} = -17,56°$.

Die Substanz schmilzt bei 115—118.5° (corr.).

Die Formyl-d-aminocapronsäure findet sich als Brucinsalz in den alkoholischen Mutterlaugen. Diese werden unter 15—20 mm Druck zur Trockne verdampft und aus dem Brucinsalz die freie Säure in der zuvor beschriebenen Weise isolirt. Ihre Reinigung geschah auch durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

0,1450 g gaben 0,2798 CO_2 und 0,1066 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{13}O_3N$ (159,1)	Gefunden
C	52,79	52,63
H	8,24	8,23 .

Im Schmelzpunkt, Aussehen der Krystalle und Löslichkeit zeigt die Substanz keinen Unterschied von dem optischen Antipoden. Auch das Drehungsvermögen war gleich stark, aber natürlich umgekehrt.

1,500 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 13,2266 g, d_4^{20} = 0,8188. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 1,62°. $[\alpha]_D^{20} = + 17,45°$.

Nach abermaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Drehungsvermögen unverändert.

1,486 g Subst., Gesammtgewicht der Lösung 13,0916; d_4^{20} = 0,8194. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 1,64°. $[\alpha]_D^{20} = + 17,63°$.

Hydrolyse der Formylverbindungen.

Sie wird, wie in analogen Fällen, durch einstündiges Kochen mit der 10fachen Menge wässriger Bromwasserstoffsäure von 10% bewerkstelligt. Nachdem die Flüssigkeit unter 15—20 mm Druck zur Trockne verdampft ist, wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugegeben, wobei die schwer lösliche Aminosäure sofort krystallinisch ausfällt. Will man die Mutterlauge noch verarbeiten, so verdampft man am besten unter vermindertem Druck und kocht den Rückstand mit Alkohol aus, wobei das Bromammonium in Lösung geht. Die Ausbeute betrug gegen 90% der Theorie. Die activen α-Aminocapronsäuren werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle gereinigt. Die Eigenschaften stimmen mit den früheren Angaben von E. Fischer und R. Hagenbach über Schmelzpunkt und Form der Krystalle ganz überein. Auch bezüglich des Drehungsvermögens wurden nahezu gleiche Werthe gefunden.

l-α-Amino-n-capronsäure: 0,6223 g Subst.: dazu 12 ccm 20 procentiger Salzsäure, Gewicht der Lösung 13,6722, mithin Procentgehalt 4,56; d_4^{20} = 1,0989; Drehung bei 20° im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht: — 2,30°. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = - 22,99°$.

d-α-Amino-n-capronsäure: 0,664 g Subst.: dazu 13 ccm 20 procentiger Salzsäure, Gewicht der Lösung 14,7536 g; mithin Procentgehalt 4,51; d_4^{20} = 1,0994: Drehung bei 20° im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht: + 2,29°. $[\alpha]_D^{20} = + 23,14°$.

E. Fischer und Hagenbach haben unter denselben Bedingungen beobachtet.

Für l-Amino-n-capronsäure $[\alpha]_D^{20}$—22,4°.

Für d-Amino-n-capronsäure $[\alpha]_D^{20}$+21,3°.

Schulze und Likiernik haben allerdings durch Vergährung eine active Säure erhalten, die $[\alpha]_D$ = —26,5° zeigte. Da aber bei Anwendung der Formylderivate beim Leucin und Valin anscheinend ganz reine active Formen erhalten wurden, so ist es fraglich, ob der Werth von Schulze und Likiernik nicht zu hoch ist.

Synthese von Polypeptiden XXVI.

1. Derivate der α-Aminostearinsäure;

von *Emil Fischer* und *Walter Kropp*.

Im Gegensatz zu den α-Aminoverbindungen der einfachen Fettsäuren sind die Derivate der hochmolekularen Säuren wenig untersucht. Offenbar haben sie das Interesse in geringerem Maasse in Anspruch genommen, weil man sie bisher in der Natur nicht beobachtet hat. Trotzdem erschien es uns nicht überflüssig, die Polypeptidsynthesen auf diese Körper zu übertragen, und als Beispiel haben wir die Combination von Glykokoll und α-Aminostearinsäure gewählt. Die Ester der letzteren werden von Chloracetylchlorid leicht angegriffen und die hierbei entstehenden Ester lassen sich ohne grossen Verlust durch alkoholisches Alkali in Chloracetyl-aminostearinsäure

$$ClCH_2CO . NHCH(C_{16}H_{33}) . COOH$$

verwandeln. Diese liefert mit alkoholischem Ammoniak die Glycyl-aminostearinsäure,

$$NH_2CH_2CO . NHCH(C_{16}H_{33})COOH,$$

welche im Wesentlichen das Verhalten der gewöhnlichen Dipeptide zeigt. Die für diese Versuche nöthige α-Aminostearinsäure wurde nach der Vorschrift von C. Hell und J. Sadomsky[1]) dargestellt und durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Ihre Veresterung mit Salzsäure und Alkoholen geht schwerer als bei den einfachen Aminosäuren von statten. Wir haben Methyl- sowie Aethylester dargestellt. Der erste ist am leichtesten zu bereiten und eignet sich am besten für die Polypeptidsynthese.

α-Aminostearinsäuremethylesterchlorhydrat.

Man suspendirt 8 g fein gepulverte Aminostearinsäure in 240 ccm Methylalkohol, der über Calciumoxyd getrocknet ist, und leitet ohne Kühlung einen Strom von trockner Salzsäure ein. Hierbei geht schon der grössere Theil in Lösung. Dann wird noch unter gleichzeitigem, langsamen Einleiten von Salzsäure etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei findet schon eine reichliche Ausscheidung des salzsauren Esters statt, und beim Erkalten entsteht ein dicker Krystallbrei. Man filtrirt ihn ab und verdampft die Mutterlauge unter stark vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand ist verhältnissmässig gering. Er wird zusammen mit den abfiltrirten Krystallen in kochendem Essigäther gelöst. Beim Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit fällt das Methylesterchlorhydrat in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, die meist concentrisch verwachsen sind. Kühlt man in einer Mischung von Eis und Salz, so ist die Ausscheidung nahezu vollständig. Die Krystallmasse wird ganz kalt abgesaugt, gepresst und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 8,6 g oder 92% der Theorie.

Für die Analyse war nochmals aus heissem Essigester umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2395 [1891].

0,1978 g gaben 0,0825 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{40}O_2NCl$ (349,76)	Gefunden
Cl	10,14	10,31 .

Das Salz schmilzt bei 112° (corr.), nachdem kurz vorher Sinterung eingetreten ist. Es löst sich in heissem Benzol ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Abkühlen. In Aceton ist es auch in der Wärme erheblich schwerer löslich, in warmem Alkohol aber recht leicht löslich. Schwer löslich ist es in Aether und Petroläther. Aus Essigäther lässt es sich am besten umkrystallisiren. In heissem Wasser löst es sich ziemlich gut. Beim Erkalten trübt sich die Lösung und wird dickflüssig.

Aminostearinsäureäthylesterchlorhydrat.

5 g fein gepulverte Aminostearinsäure werden in 250 ccm absolutem Alkohol suspendirt und ein rascher Strom von trockner Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann erwärmt man noch 6—7 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad unter langsamem Durchleiten von Salzsäuregas. Hierbei erfolgt keine vollkommene Lösung, denn ehe die Aminosäure verschwunden ist, beginnt die Ausscheidung des salzsauren Esters. Schliesslich verdampft man, ohne vorherige Filtration, unter stark vermindertem Druck zur Trockne und kocht den Rückstand mit heissem Essigester aus. Hierbei bleibt eine kleine Menge ungelöst, und aus dem Filtrat scheidet sich besonders beim Abkühlen in einer Kältemischung der salzsaure Ester in sehr kleinen, meist zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nädelchen aus. Sie werden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 5 g oder 82% der Theorie. Zur Analyse war noch zweimal aus Essigester umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,3946 g gaben 0,1572 AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{42}O_2NCl$ (363,78)	Gefunden
Cl	9,74	9,85

Das Salz sintert gegen 86° und ist bei 89° (corr.) völlig geschmolzen.

Es löst sich leicht in warmem Benzol und warmem Alkohol. In Aether und Petroläther ist es sehr schwer löslich. Aus heissem Aceton, worin es ziemlich leicht löslich ist, kommt es beim Abkühlen sofort krystallinisch heraus. In Wasser löst es sich in der Wärme, fällt aber in der Kälte amorph aus.

Chloracetyl-aminostearinsäure-methylester.

Man löst 8 g Aminostearinsäure-methylesterchlorhydrat in ca. 180 ccm warmem Methylalkohol, kühlt rasch auf Zimmertemperatur ab, fügt etwa 95% der für das Chlor berechneten Menge Natriummethylat in verdünnter methylalkoholischer Lösung zu und verdampft die gesammte Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird mit 100 ccm trocknem Chloroform durchgeschüttelt, wobei sich der grösste Theil löst. Ohne zu filtriren, kühlt man die Flüssigkeit in Eiswasser und fügt unter Umschütteln in 4—5 Portionen eine Mischung von 1,7 ccm frisch destillirtem Chloracetylchlorid (fast das doppelte der berechneten Menge) und 20 ccm trocknem Chloroform zu. Man verdampft dann die Flüssigkeit wiederum unter geringem Druck zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit warmem Aether. Dabei bleibt neben Kochsalz das durch die Reaction entstandene Aminostearinsäure-methylesterchlorhydrat zurück und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Essigester leicht gereinigt werden. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen den Chloracetyl-aminostearinsäure-methylester. Hat dieses Product noch einen sauren Geruch, so wird

es sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann im Exsiccator getrocknet und in warmem Petroläther gelöst. Ist diese Lösung concentrirt, so beginnt bei gewöhnlicher Temperatur bald die Krystallisation. Man kühlt schliesslich in einer Kältemischung und filtrirt auf der Pumpe.

Bei Verarbeitung der Mutterlaugen betrug die Ausbeute 3,84 g, das entspricht 84% der Theorie, wenn man berücksichtigt, dass die Hälfte des Aminostearinsäure-methylesters als salzsaures Salz der Reaction entzogen wird.

Für die Analyse war nochmals aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1309 g gaben 0,3099 CO_2 und 0,1209 H_2O.
0,2372 g „ 7,2 ccm Stickgas (16°, 766 mm).
0,1760 g „ 0,0657 AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{40}O_3NCl$ (389,76)	Gefunden
C	64,65	64,57
H	10,34	10,33
N	3,59	3,58
Cl	9,09	9,23

Die Substanz schmilzt bei 78° (corr.), nachdem kurz vorher Erweichung stattgefunden hat. Sie krystallisirt aus Petrolaether in farblosen Nadeln, die meist zu Warzen verwachsen sind. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in den meisten organischen Solventien.

Chloracetyl-aminostearinsäure-äthylester.

Darstellung und Ausbeute waren ebenso wie bei dem Methylester. Nur schmilzt die Aethylverbindung niedriger, bei 68° (corr.), und krystallisirt etwas schwerer. Sie bildet auch feine, farblose Nadeln, die vielfach knollenartig verwachsen sind. In den meisten organischen Solventien löst sie sich leicht.

Für die Analyse war aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1617 g gaben 0,3892 CO_2 und 0,1537 H_2O.
0,2078 g „ 6,3 ccm Stickgas (18°, 766 mm).
0,1826 g „ 0,0653 AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3NCl$ (403,78)	Gefunden
C	65,38	65,64
H	10,48	10,68
N	3,47	3,54
Cl	8,78	8,84

Chloracetyl-α-aminostearinsäure.

$ClCH_2CO . NHCH(C_{16}H_{33})COOH$.

5 g Chloracetyl-aminostearinsäure-methylester werden in 50 ccm gewöhnlichem Alkohol (95%) gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur mit 32,1 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Natronlauge ($1^1/_4$ Mol.) und soviel Wasser versetzt, dass noch kein dauernder Niederschlag entsteht. Dann lässt man $2^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt die der Natronlauge entsprechende Menge Salzsäure und viel Wasser zu. Der hierbei entstehende voluminöse Niederschlag wird ausgeäthert und der ätherische Auszug unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Um eine kleine Menge unverseiften Methylester zu entfernen, laugt man den Rückstand mit warmem Petroläther aus, löst dann in warmem Aether, fällt mit Petroläther und filtrirt nach längerem Stehen in einer Kältemischung die ausgeschiedene Krystallmasse. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

Für die Analyse war nochmals aus Aether und Petroläther umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1116 g gaben 0,2604 CO_2 und 0,1005 H_2O.
0,2023 g „ 6,6 ccm Stickgas (18°, 768 mm).
0,1693 g „ 0,0656 AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{38}O_3NCl$ (375,75)	Gefunden
C	63,87	63,64
H	10,19	10,07
N	3,73	3,82
Cl	9,43	9,58

Die Verbindung beginnt im Kapillarrohr bei 103° zu sintern und ist bei 107° (corr.) völlig geschmolzen. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, dagegen leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Sie krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die vielfach büschelförmig vereinigt sind.

In der gleichen Weise lässt sich der Aethylester verseifen. Nur ist es vortheilhaft, die alkalische Lösung etwas länger, etwa 4 Stunden, stehen zu lassen. Die Ausbeute betrug auch 80% der Theorie.

Glycyl-α-aminostearinsäure.

$NH_2CH_2CO . NHCH(C_{16}H_{33})COOH$.

Man erhitzt 2 g Chloracetyl-aminostearinsäure mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak, das bei 0° gesättigt ist, im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100°. Nach dem Erkalten sind aus der Flüssigkeit reichliche Mengen von kugeligen Aggregaten ausgeschieden. Ohne zu filtriren, verdampft man die alkoholische Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne und laugt zur Entfernung des Chlorammoniums den Rückstand mit warmem Wasser aus. Das Dipeptid wird abfiltrirt, erst mit warmem Alkohol und darauf mit Aether gewaschen. Es bildet dann eine farblose, glänzende Masse. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie.

Für die Analyse wurde es in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die filtrirte Flüssigkeit mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether

gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erfuhr das Präparat bei 80° im Vacuum keinen Gewichtsverlust.

0,1097 g gaben 0,2708 CO_2 und 0,1103 H_2O.
0,1225 g „ 8,3 ccm Stickgas (18°, 762 mm).

	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_3N_2$ (356,32)	Gefunden
C	67,36	67,32
H	11,31	11,25
N	7,86	7,84 .

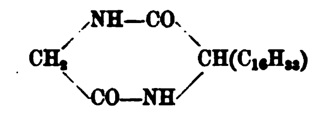
Das Dipeptid krystallisirt aus der Lösung in wenig warmem Eisessig auf Zusatz von Aether und bildet kleine, kugelige Aggregate von mikroscopischen Stäbchen.

Im Kapillarrohr erhitzt, fängt es an, sich gegen 200° braun zu färben, und schmilzt nicht constant gegen 218° (corr.) zu einer dunklen Flüssigkeit, wobei es sehr wahrscheinlich in das später beschriebene Anhydrid übergeht.

Es ist in den gewöhnlichen organischen Solventien sehr wenig löslich. Eine Ausnahme macht Eisessig. Leicht wird es auch von alkoholischer Natronlauge, besonders beim Erwärmen aufgenommen. In heisser, sehr verdünnter Salzsäure löst sich das Dipeptid in merklicher Menge und die Flüssigkeit schäumt ziemlich stark. In stärkerer Salzsäure ist es schwerer löslich. Die Lösung in sehr verdünnter Salzsäure trübt sich beim Erkalten und scheidet eine amorphe Masse ab, aber beim Erhitzen tritt wieder ganz klare Lösung ein. Durch Ammoniak wird aus dieser salzsauren Lösung das Dipeptid gefällt, vorausgesetzt, dass man keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak anwendet, der wieder etwas löst. In sehr verdünnter, heisser Natronlauge löst sich das Dipeptid ziemlich leicht und vollkommen klar, auch diese Lösung schäumt etwas. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit. Durch stärker

Natronlauge wird das Natriumsalz daraus gefällt. Ebenso fällt verdünnte Essigsäure sofort das Dipeptid als dicken, amorphen Niederschlag.

Glycyl-aminostearinsäure-anhydrid.



Von den verschiedenen Methoden für die Bereitung der Dipeptidanhydride ist hier die Behandlung des Halogenacylaminosäureesters mit alkoholischem Ammoniak am meisten geeignet.

1,5 g Chloracetyl-aminostearinsäure-äthylester werden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak, das bei 0° gesättigt ist, im Einschlussrohr 4 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten ist eine reichliche Menge von farblosen kugeligen Aggregaten mikroscopischer Kryställchen ausgeschieden. Die alkoholische Flüssigkeit wird verdampft der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an dem feinen, farblosen und chlorfreien Pulver betrug 1,15 g oder 90% der Theorie. Zur Reinigung wird es in warmem Eisessig gelöst. Beim Erkalten fällt das Anhydrid rasch krystallinisch aus. Man wäscht mit Aether. Für die Analyse wurde bei 100° unter 10—15 mm Druck getrocknet.

0,1304 g gaben 0,3389 CO_2 und 0,1344 H_2O.
0,1770 g „ 12,6 ccm Stickgas (17°, 758 mm).

	Berechnet für $C_{20}H_{38}O_2N_2$ (338,31)	Gefunden
C	70,94	70,88
H	11,32	11,53
N	8,28	8,26

Das Anhydrid schmilzt bei 219° (corr.), nachdem kurz vorher Sinterung eingetreten ist.

Es löst sich leicht in heissem Eisessig und krystallisirt daraus in mikroscopischen Stäbchen, die in der Regel zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind. Durch Wasser wird es auch sofort aus der essigsauren Lösung gefällt. In Wasser ist es unlöslich und in den gewöhnlichen organischen Solventien recht schwer löslich. Zum Unterschied von dem Dipeptid löst es sich nicht in heisser, ganz verdünnter Natronlauge.

---

2. Derivate der β-Aminobuttersäure und des α-Methylisoserins;

von *Francis W. Kay.*

Obschon die β-Aminosäuren bisher in den Proteïnen nicht gefunden worden sind, so ist doch die Kenntnis ihrer Polypeptide für die Diskussion einzelner theoretischer Fragen erwünscht. Da bisher nur zwei derartige Verbindungen, das Leucyl-isoserin[1]) und das Isoseryl-isoserin[2]), dargestellt sind, so habe ich auf Veranlassung von Professor Emil Fischer die Combination der racemischen β-Aminobuttersäure mit inactivem Leucin und Alanin, ferner die Verbindung von racemischem α-Methylisoserin mit inactivem Leucin dargestellt. Im letzten Falle wurden die beiden isomeren Racemkörper beobachtet, die wieder wie früher als Verbindung A und B unterschieden werden sollen.

α-Bromisocapronyl-β-aminobuttersäure.

$C_4H_9CHBrCO.NHCH(CH_3)CH_2COOH$.

10 g β-Aminobuttersäure werden in 100 ccm n-Natronlauge gelöst, stark abgekühlt und in der üblichen Weise

---

1) E. Fischer und F. Koelker. Diese Annal. 340, 172. (1905).

2) E. Fischer und U. Suzuki. Bericht d. deutsch. chem. Ges 38, 4173. (1905).

21 g (1 Mol.) inactives Bromisocapronylchlorid und 120 ccm n-Natronlauge (1,2 Mol.) abwechselnd in 6 Portionen im Laufe einer halben Stunde eingetragen und schliesslich noch die Flüssigkeit 1 Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Nachdem sie von der öligen Suspension durch Filtration befreit ist, wird sie mit 30 ccm 5 fach n-Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt die Bromisocapronyl-β-aminobuttersäure zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Erkalten und Einimpfen eines Kryställchens sehr bald. Tritt die Krystallisation nicht ein, so extrahirt man mit Aether, verdampft den Aether, übergiesst mit Petroläther und kühlt unter starkem Reiben in einer Kältemischung, wobei dann rasch Krystallisation erfolgt. Die directe Krystallisation in der wässrigen Lösung ist natürlich bequemer. Die Ausbeute betrug 20 g Rohproduct. Bei der Verarbeitung der wässrigen Mutterlauge durch Extraction mit Aether oder Verdampfen unter geringem Druck und Auslaugen mit Aether wurden noch 3 g erhalten, so dass die Gesammtausbeute 23 g oder 82% der Theorie betrug.

Zur Reinigung wurde das Product in kochendem Chloroform gelöst und bis zur Trübung Petroläther zugegeben. Beim längeren Stehen im Eisschrank scheidet sich dann die Säure als compacte Krystallmasse ab und der Verlust ist gering. Der Schmelzpunkt liegt jetzt bei ungefähr 96°, steigt aber beim wiederholten Umkrystallisiren aus Chloroform und Petroläther auf 97—98°. Für die Analyse war im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1840 g gaben 0,2881 CO_2 und 0,1056 H_2O.
0,2138 g Subst. 0,1436 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3NBr$ (280,1)	Gefunden
C	42,85	42,74
H	6,43	6,42
Br	28,57	28,59

Die Substanz krystallisirt in kleinen Prismen oder lanzettförmigen Nädelchen. Sie ist in Wasser selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich, wird aber von den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther und Benzol, ziemlich leicht aufgenommen. Alle Versuche, die Substanz in zwei verschiedene Körper durch Krystallisation zu zerlegen, waren vergeblich. Trotzdem ist es unsicher, ob sie ein einheitliches Individuum ist, da in vielen andern Fällen die beiden von der Theorie vorhergesehenen isomeren Racemverbindungen entstehen.

Leucyl-β-aminobuttersäure.

$C_4H_9CH(NH_2)CO . NHCH(CH_3)CH_2COOH.$

Die Bromverbindung wird in der 5fachen Menge wässrigem Ammoniak von 25% gelöst und 3 Tage bei 25° aufbewahrt. Beim Verdampfen der Lösung unter vermindertem Druck bleibt eine gummiartige Masse zurück, die nochmals in Wasser gelöst und abermals verdampft wird. Behandelt man den Rückstand vorsichtig mit heissem abs. Alkohol, um das Bromammonium zu entfernen, so erstarrt der Rückstand allmählich zu einer amorphen Masse, die nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol frei von Bromammonium ist. Allerdings geht auch eine nicht unerhebliche Menge des Dipeptids in die alkoholische Lösung. Ein Theil davon scheidet sich aber bei längerem Stehen daraus ab. Löst man das amorphe Dipeptid in sehr wenig Wasser und verdampft unter öfterem Zusatz von Alkohol in einer Platinschale, so wird es allmählich krystallinisch. Die Ausbeute an diesem Product lässt aber zu wünschen übrig, denn sie betrug nur 40% der Theorie. Für die Analyse war im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1186 g gaben 0,2413 CO_2 und 0,0991 H_2O.

0,1884 g gaben 21,6 ccm Stickgas über 33procentiger Kalilauge bei 17° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3N_2$ (216,2)	Gefunden
C	55,55	55,40
H	9,26	9,35
N	13,0	13,2

Das Dipeptid bildet ein einfaches farbloses Pulver, das aus äusserst kleinen mikroscopischen Körnern von krystallinischem Gefüge besteht. Es schmilzt bei 230—231° (corr. 232°). In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in Methyl und Aethylalkohol dagegen recht schwer löslich.

Das *Kupfersalz*, in der gewöhnlichen Weise bereitet, löst sich leicht in Wasser mit tiefblauer Farbe und bleibt beim Verdampfen als gummiartige Masse zurück. Löst man diese aber in kochendem Alkohol, so scheiden sich beim langsamen Erkalten ziemlich grosse, tiefblaue sechsseitige Tafeln ab. Nach dem Trocknen an der Luft verloren sie bei 130° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd erheblich an Gewicht. Das getrocknete Salz zeigte die Zusammensetzung:

$$(C_{10}H_{19}O_3N_2)_2Cu\,.\,CuO$$

0,1470 g gaben 0,2256 CO_2 und 0,0878 H_2O.
0,1180 g „ 0,0330 CuO.
0,1394 g „ 0,0390 CuO.

	Berechnet für $(C_{10}H_{19}O_3N_2)_2Cu\,.\,CuO$ (573,6)	Gefunden
C	41,96	41,88
H	6,64	6,68
CuO	27,64	27,97; 27,98 .

Das Salz scheidet sich aus heissem Alkohol entweder in rhombenähnlichen Platten oder sechsseitigen Tafeln ab. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich.

Anhydrid der Leucyl-β-aminobuttersäure.

Das Dipeptid schmilzt unter Schäumen, weil es Wasser verliert, und geht dabei ähnlich den gewöhnlichen

Dipeptiden in ein Anhydrid über. Dieses hat aber ein erheblich höheres Molekulargewicht als die Diketopiperazine. Dem entsprechen auch seine äusseren Eigenschaften, denn es ist eine amorphe Masse.

5 g Dipeptid wurden in einem Oelbad auf 225° erhitzt, wobei es langsam unter Aufschäumen schmolz. Nachher wurde die Temperatur noch 10 Minuten auf 225° gehalten. Beim Erkalten erstarrte die gelbrothe Masse glasartig. Sie wurde gepulvert, in Alkohol gelöst und wiederholt mit Thierkohle aufgekocht, um die gefärbten Verunreinigungen zu entfernen. Als das alkoholische Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt und kurze Zeit gekocht wurde, schied sich das Anhydrid als schwach gelbe amorphe Masse aus, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und erst im Vacuumexsiccator, später bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 15 mm Druck bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde.

0,1275 g gaben 0,2816 CO_2 und 0,1040 H_2O.

0,1955 g „ 24,4 ccm Stickgas über 33procentiger Kalilauge bei 21° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (198,2)	Gefunden
C	60,60	60.40
H	9,10	9,15
N	14,15	14,12

Die Substanz ist ein schwach gelbes, sandiges Pulver von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser und Alkalien. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, dann successive schwerer in Aceton, Essigäther und Aether. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 195—197° (corr. 197—198°).

Die Bestimmung des Gefrierpunktes ihrer Lösung in Eisessig zeigte, dass das Molekulargewicht viel grösser ist, als dasjenige der Diketopiperazine.

0,1675 g Subst. in 15,94 g Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,051°.

0,2809 g Subst. in 16,22 g Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,083°.

Mithin: Mol.-Gew. = 803,5, 813,0.
Berechnet für $(C_{10}H_{18}O_3N_2)_4$: 792,8.

Brompropionyl-β-aminobuttersäure.

$CH_3CHBrCO . NHCH(CH_3)CH_2COOH$.

Zu einer gekühlten Lösung von 10 g β-Aminobuttersäure in 100 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) werden abwechselnd in kleinen Portionen unter starkem Schütteln 22 g Brompropionylbromid (1,1 Mol.) und 120 ccm n-Natronlauge (1,2 Mol.) zugefügt, und nach dem Verschwinden des Geruches vom Bromid wird die klare Lösung mit 30 ccm 5 fach-Normalsalzsäure angesäuert. Dabei entsteht kein Niederschlag. Impft man dagegen die Flüssigkeit mit einigen Kryställchen, die von einer früheren Darstellung herrühren, und lässt 12 Stunden im Eisschrank stehen, so erfolgt eine starke Krystallisation.

Das Filtrat wird unter 10—15 mm Druck bei etwa 40° sehr stark eingeengt und der Rückstand in einem Soxhlet-Apparat mit Aether ausgezogen. Aus der concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich wiederum ein Theil krystallinisch ab. Beim völligen Verdampfen bleibt ein Oel, aus dem durch Einimpfen von Kryställchen und Uebergiessen mit Petroläther noch eine weitere, allerdings geringere Krystallisation erhalten wird. Die Gesammtausbeute betrug 17 g oder 80% der Theorie. Um Impfkrystalle zu gewinnen, kann man einen Theil der ursprünglichen wässrigen Lösung direct mit Aether extrahiren. Zur Reinigung des Kupplungsproductes genügt 1—2 maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Für die Analyse war im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1766 g gaben 0,2292 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1945 g „ „ 0,1539 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_3NBr$ (238,1)	Gefunden
C	35,30	35,42
H	5,09	5,30
Br	33,61	33,70

Die Substanz schmilzt bei 130° (corr. 131°) und schmeckt stark sauer. Aus heissem Wasser, worin sie verhältnismässig leicht löslich ist, krystallisirt sie in farblosen, verfilzten Nadeln. Sie ist ziemlich schwer löslich in Aether, dagegen leicht in kochendem Chloroform und heissem Benzol, aus denen sie beim Erkalten in Nadeln oder büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Alle Bemühungen, aus dem Product zwei isomere Substanzen zu isoliren, sind erfolglos geblieben.

Alanyl-β-aminobuttersäure.

$CH_3CH(NH_2)CO . NHCH(CH_3)CH_2COOH$.

Eine Lösung der vorhergehenden Substanz in der fünffachen Menge wässrigem Ammoniak von 25% wird vier Tage bei 25° gehalten, wobei sie sich schwach gelb färbt. Man verdampft dann unter geringem Druck zum Syrup, löst in Wasser und verdampft abermals. Diese Operation wird noch einige Male wiederholt, um das Ammoniak möglichst zu entfernen. Schliesslich bringt man die Masse mit Alkohol in eine Platinschale und verdampft wiederholt unter erneutem Zusatz von Alkohol, um das Wasser möglichst zu entfernen. Später werden mehrere Alkoholauszüge, die das Bromammonium enthalten, abgegossen und das Abdampfen mit Alkohol so lange wiederholt, bis das Dipeptid sich in ein leichtes, amorphes Pulver verwandelt hat. Diese Behandlung ist mit nicht unbeträchtlichen Verlusten verbunden, da sich das Dipeptid in heissem Alkohol auch in merklicher Menge löst.

Da die Krystallisation der Verbindung bisher nicht gelungen ist, so wurde für die Analyse das farblose, amorphe Pulver, das ganz frei von Brom war, benutzt, nachdem es im Vacuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet war.

0,1136 g gaben 0,2002 CO_2 und 0.0844 H_2O.

0,1854 g „ 26,2 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 21° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_3N_2$ (171,1)	Gefunden
C	48,28	48,08
H	8,20	8,29
N	16,09	15,88

Das Dipeptid bildet eine amorphe, schwach grau gefärbte Masse. Es ist in Wasser, auch in der Hitze, ziemlich schwer löslich. Viel leichter wird es von heissem Eisessig aufgenommen. Beim raschen Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt es nicht constant gegen 250° unter Zersetzung.

Das *Kupfersalz* entsteht in der üblichen Weise beim Kochen der wässrigen Lösung des Dipeptids mit Kupferoxyd und ist tiefblau gefärbt. Versetzt man die sehr concentrirte warme wässrige Lösung mit etwa der zehnfachen Menge Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen das Kupfersalz in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten ab. Für die Analyse wurde es 2 Tage an der Luft getrocknet und dann zur Bestimmung des Krystallwassers im Vacuum auf 130° über Phosphorpentoxyd bis zum constanten Gewicht erhitzt. Die Zahlen entsprechen am besten der Formel:

$$(C_7H_{13}O_3N_2)_2Cu\,,\ CuO\,.\,4\,H_2O.$$

0,2427 g verloren bei 130° 0,0310 g H_2O.

0,2084 g trockenes Salz gaben 0,0670 CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	25,99	25,69
H_2O	12,85	12,77

Das Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in tiefblauen, meist sechsseitigen Plättchen, welche gewöhnlich warzenförmig verwachsen sind. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol so gut wie unlöslich, und unterscheidet sich durch die letzte Eigenschaft sehr deutlich von dem Kupfersalz der Leucyl-β-aminobuttersäure.

α-Bromisocapronyl-α-methylisoserin.

$C_4H_9CHBrCO . NHCH_2 . (CH_3)C(OH)COOH.$

Die Kupplung von α-Methylisoserin und inactivem α-Bromisocapronylchlorid wurde in der üblichen Weise mit 12 g Aminosäure und 21 g Chlorid ausgeführt.

Aus der angesäuerten Flüssigkeit scheidet sich das Kupplungsproduct, besonders wenn man einige Kryställchen einimpft, beim zwölfstündigen Stehen im Eisschrank in erheblicher Menge ab. Das Rohproduct ist ein Gemisch von den beiden Isomeren A und B, enthält aber in überwiegender Menge das erstere. Dieses lässt sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewinnen.

Die Ausbeute betrug bei obiger Menge 14 g. Für die Analyse war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1106 g gaben 0,1636 CO_2 und 0,0618 H_2O.
0,2089 g „ 0,1316 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4NBr$ (296,1)	Gefunden
C	40,54	40,36
H	6,08	6,25
Br	27,00	26,81

Das *α-Bromisocapronyl-α-methylisoserin A* schmilzt bei 168° (corr. 173°) und ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In Alkohol, Aceton und Essigäther, auch in heissem Chloroform und Benzol ist es leicht löslich,

schwerer wird es von Aether und fast gar nicht von Petroläther aufgenommen.

Die isomere Verbindung B findet sich in den wässrigen Mutterlaugen von der Reinigung der Verbindung A und in der ursprünglichen salzsauren Mutterlauge. Beide werden unter geringem Druck bei etwa 40° verdampft und der Rückstand wiederholt und sorgfältig mit Aether ausgelaugt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt zuerst ein dickes Oel, welches aber beim Uebergiessen mit Petroläther und starkem Abkühlen bald erstarrt. Die Krystallmasse wird filtrirt, mit Petroläther gewaschen, im Vacuumexiccator getrocknet und dann in heissem Wasser gelöst, wobei sie zuerst schmilzt. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung fällt die Substanz in der Regel zunächst als Oel, erstarrt aber bald. Für die Analyse war wiederum im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1308 g gaben 0,1943 CO_2 und 0,0721 H_2O.
0,2770 g „ 0,1742 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4NBr$ (296,1)	Gefunden
C	40,54	40,55
H	6,08	6,17
Br	27,00	26,76

Die Gesammtausbeute betrug ungefähr 12 g. Die Substanz schmilzt bei 123° (corr. 125—126°) und krystallisirt in ziemlich grossen, rhombenähnlichen oder sechsseitigen Platten. Sie löst sich unter vorhergehender Schmelzung viel leichter in heissem Wasser als das Isomere. Auch von den übrigen Lösungsmitteln wird sie erheblich leichter aufgenommen. Ob das Präparat ganz einheitlich, d. h. ganz frei von der Verbindung A war, ist schwer zu sagen.

Leucyl-α-methylisoserin A.

$C_4H_9CH(NH_2)CO . NHCH_2 . (CH_3)C(OH)COOH$.

Lässt man eine Lösung von Bromisocapronyl-α-methylisoserin A in der fünffachen Menge wässrigem

Ammoniak von 25% drei Tage bei 25° stehen, so ist alles Brom abgespalten, und beim Verdampfen unter vermindertem Druck bleibt ein Gemisch von Bromammonium und Dipeptid. Es wird in Wasser gelöst, nochmals verdampft, um das Ammoniak möglichst zu entfernen. Versetzt man dann die nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit ziemlich viel Alkohol, so scheidet sich im Laufe von einigen Tagen der grösste Theil des Dipeptids ab. Die Ausbeute betrug 50—60% der Theorie. Zur völligen Reinigung löst man in möglichst wenig Wasser und fällt durch das fünffache Volumen Alkohol. Auch hier ist zur Abscheidung mehrstündiges Stehen in Eis nöthig. Das krystallinische Pulver wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und zur Analyse im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1390 g gaben 0,2632 CO_2 und 0,1108 H_2O.

0,1488 g „ 15,0 ccm Stickgas über 33procentiger Kalilauge bei 20° und 770 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232,2)	Gefunden
C	51,72	51,68
H	8,70	8,87
N	12,07	12,03

Das Dipeptid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroscopisch kleinen, meist vierseitigen, zugespitzten Prismen, welche gewöhnlich zu Büscheln verwachsen sind. Im Kapillarrohr beginnt es gegen 230° braun zu werden und schmilzt nicht constant gegen 240° unter Zersetzung. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, denn es gebraucht in der Kälte ungefähr 50 Theile. Leicht löst es sich in Eisessig, dagegen ist es in den übrigen organischen Solventien so gut wie unlöslich.

Phenylisocyanat-Verbindung. 1 g Dipeptid wurde in 4,5 ccm n-Natronlauge gelöst, in Eiswasser gekühlt und dazu unter starkem Schütteln allmählich 0,5 g Phenylisocyanat gegeben. Beim Uebersättigen der filtrirten

Flüssigkeit mit Salzsäure schied sich eine zähe amorphe Masse ab, die bei mehrtägigem Stehen und häufigem Reiben allmählich krystallinisch wurde. Die Ausbeute betrug etwa 80 % der Theorie. Das Product wurde durch Krystallisation aus wenig heissem Wasser gereinigt und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1617 g gaben 0,3455 CO_2 und 0,1070 H_2O.

0,1658 g „ 17,4 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{25}O_5N_3$ (351,2)	Gefunden
C	58,12	58,34
H	7,12	7,38
N	11,96	11,95

Die Substanz krystallisirt in derben Prismen, welche bei 178—179° (corr. 180°) schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, dann successive schwerer in Alkohol, Benzol und Petroläther.

Leucyl-α-methylisoserin B.

$C_4H_9CH(NH_2)CO . NHCH_2 . (CH_3)C(OH)COOH$.

Die Darstellung ist dieselbe wie beim Isomeren. Die Verbindung krystallisirt aber leichter und ist deshalb bequemer zu isoliren. In Folge dessen betrug auch die Ausbeute 70 % der Theorie. Für die Analyse war im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1411 g gaben 0,2674 CO_2 und 0,1094 H_2O.

0,1176 g „ 12,6 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 22° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232,2)	Gefunden
C	51,72	51,72
H	8,70	8,68
N	12,07	12,04

Das Dipeptid hat keinen constanten Schmelzpunkt; derselbe liegt in der Nähe von 250°, wobei aber Zer-

setzung eintritt. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, als die Verbindung A, denn es verlangt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 20 Theile davon. Will man aus Wasser umkrystallisiren, so löst man am besten in der Hitze, verdampft dann unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Ausscheidung und lässt nun im Eisschrank längere Zeit stehen, wobei sich die Substanz in farblosen, dünnen Platten oder Nadeln ausscheidet. Sie löst sich leicht in heissem Eisessig, ist aber nahezu unlöslich in den übrigen organischen Solventien.

Die *Phenylisocyanatverbindung* wurde in derselben Weise bereitet wie beim Isomeren. Sie krystallisirt aus viel heissem Wasser in sehr dünnen seidenglänzenden Nadeln, die gegen 186° (corr. 187°) schmelzen und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

0,1391 g gaben 0,2953 CO_2 und 0,0868 H_2O.

0,1459 g „ 15,3 ccm Stickgas über 33 procentiger Kalilauge bei 21° und 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{25}O_5N_3$ (351,2)	Gefunden
C	58,12	57,97
H	7,12	6,98
N	11,96	11,94

(Geschlossen den 28. August 1906.)